Numéro d'ordre C.N.R.S. : A.O. 9915

Thèse

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

Par JEAN GALEA

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SYSTÈME CHROMATE-HYDROGÉNOCHROMATE-DICHROMATE DE SODIUM EN MILIEU AQUEUX ET HYDROORGANIQUE.

Soutenue le *27 JUIN 1974* devant la Commission d'Examen :

Président	G.	CARPENI
Examinateurs	J.	HURWIC
	H.	TACHOIRE
	P.	CLECHET
	R.	PHAN-TAN-LUU

Numéro d'ordre C.N.R.S. : A.O. 9915

Thèse

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

Par JEAN GALEA

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SYSTÈME CHROMATE-HYDROGÉNOCHROMATE-DICHROMATE DE SODIUM EN MILIEU AQUEUX ET HYDROORGANIQUE.

Soutenue le *27 JUIN 1974* devant la Commission d'Examen :

Président	G. CARPENI
Examinateurs	J. HURWIC
	H. TACHOIRE
	P. CLECHET
	R. PHAN-TAN-LUU

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique A de la Faculté des Sciences de l'Université de Provence sous la direction de Monsieur G. CARPÉNI, Professeur. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde reconnaissance pour nous avoir accueilli dans son laboratoire, et celle de notre gratitude pour les conseils qu'il nous a prodigués.

Nos remerciements également à Messieurs J. HURWIC, H.TACHOIRE, P.CLECHET et R.PHAN-TAN-LUU, Professeurs, qui ont bien voulu examiner ce travail et faire partie du Jury chargé de le sanctionner.

Nos remerciements s'adressent aussi à Monsieur R.ROMANETTI, Directeur du Centre de Calcul, dont la collaboration au sein de notre équipe a été des plus fructueuses.

Nous n'oublions pas nos camarades G.FERRONI et G.ANTONETTI, pour leur coopération de tous les instants, ainsi que Mademoiselle N.SABIANI et Monsieu J.RICHARD, grâce à qui notre équipe a pu s'épanouir dans une ambiance amicale et laborieuse.

Notre reconnaissance va également à Madame G.BELLE qui a su garder sa bonne humeur en dactylographiant cette thèse, et à tous nos camarades qui nous ont apporté leur aide désintéressée.

R E S U M E

Le système chromate - hydrogénochromate - dichromate de sodium a été étudié par potentiométrie dans l'eau et dans les milieux acétone-eau et diméthylsulfoxyde-eau.

En milieu aqueux, à 25°C, l'augmentation de la force ionique favorise la condensation et fait rétrograder l'équilibre de dissociation de l'ion hydrogénochromate. Le sel utilisé pour faire varier la force ionique est le perchlorate de sodium. Les valeurs des constantes de condensation k_c et de dissiociation k_{12} sont déterminées par régression non linéaire.

Nous avons repris l'étude de l'influence de la température sur les deux équilibres précédents, en milieu $Na^+(ClO_4^-)$ 3M, et déterminé les valeurs des variations d'enthalpie, d'enthalpie libre et d'entropie correspondant à ces équilibres. Entre 5°C et 65°C, les réactions de condensation et de dissociation de l'ion hydrogénochromate sont exothermiques. Les résultats que nous avons obtenus sont en bon accord avec ceux donnés très récemment dans la littérature (étude calorimétrique).

En milieu acétone-eau ou DMSO-eau il a été nécessaire d'étudier, préalablement, la solubilité des sels de taux 1 et 2, à 25°C.

Leur solubilité décroît rapidement lorsque le milieu s'appauvrit en eau; cette décroissance est encore plus sensible en milieu DMSO-eau et pour le chromate de sodium.

En milieu acétone-eau nous avons noté l'apparition d'un phénomène de démixtion. L'augmentation de la force ionique ($NaClO_4$) fait disparaître cette démixtion dans le cas du dichromate de sodium, quel que soit le mélange. Pour le chromate de sodium, cette disparition n'est effective que pour les milieux relativement riches en eau. En milieu DMSO-eau, il y a démixtion seulement pour le chromate de sodium et à des concentrations en $NaClO_4$ inférieures ou égales à 1mol/l.

Les faibles solubilités du chromate et du dichromate de sodium, ainsi que les réactions pouvant exister entre les ions H^+ (ou OH^-) et l'acétone ou le DMSO, nous ont conduits à introduire une nouvelle technique de titrage à volume et concentration analytique constants. L'appareillage à dû être modifié en conséquence.

L'étude potentiométrique du système chromate-dichromate de sodium dans les milieux hydroorganiques cités nous a permis d'obtenir les résultats suivants.

L'accroissement de la fraction molaire du solvant organique dans le mélange entraîne, simultanément, une diminution de la dissociation et une augmentation de la condensation de $HCrO_4^-$. Les variations des constantes des équilibres étudiés sont plus importantes dans le cas des mélanges DMSO-eau. L'influence de la force ionique ($NaClO_4$) entraîne, pour un milieu mixte donné, la même évolution des constantes qu'en milieu aqueux. Les variations sont également plus marquées dans les milieux DMSO-eau.

Les différents produits ioniques ont été déterminés dans ces solvants et leurs variations étudiées en fonction de la permittivité par rapport au vide et de la basicité du solvant organique utilisé.

- I N T R O D U C T I O N -

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

Depuis la mise en évidence par WALDEN [1] et OSTWALD [2] de l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ dans les solutions aqueuses de CrO_3, les équilibres entre les différentes formes moléculaires et ioniques en solution ont fait l'objet de très nombreux travaux.

Quelle que soit la technique utilisée, spectrophotométrie [3 à 14], conductimétrie [15,16], chromatographie [17,18], potentiométrie [9,11,19 à 28], calorimétrie [29 à 35], cryométrie [36 à 39], tonométrie [40], partage [36], autodiffusion [26], on peut dire que l'unanimité est faite sur l'existence des deux équilibres :

$$2\ HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

et $$HCrO_4^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H^+ \quad ,$$

entre les taux de neutralisation 1 et 2.

En plus des espèces déjà citées, certains auteurs notent, en milieu très acide (ph < 1) et pour des concentrations élevées (de 3 à 7 mol /1), la présence de H_2CrO_4 [4,6,9,23] ou des ions $HCr_2O_7^-$ [6,22,37,42] et

CrO_2^{2+}[43] . D'autres auteurs indiquent la valeur de la constante relative au premier équilibre de dissociation de H_2CrO_4 dans des solutions de concentrations inférieures à 1 mole par litre (ph acide) [9,23,26,36,44,45,46]

$$H_2CrO_4 \rightleftharpoons HCrO_4^- + H^+ .$$

La structure de ces composés du chrome (VI) est également admise par tous les auteurs. Que ce soit à l'état solide ou en solutions, CrO_3[47], chromates [48], dichromates [48] et même tri- et tétrachromates [19,48, 49,50,51] se retrouvent sous forme de tétraèdres isolés ou en chaînes.

Il est d'autre part impossible de traiter un tel sujet sans parler des propriétés oxydo-réductrices des solutions aqueuses de chrome (VI) et de leur emploi, aussi bien en analyse (qualitative et quantitative) inorganique et organique qu'en synthèse organique.

Nous avons volontairement limité notre travail à l'étude des équilibres de dissociation et de condensation de l'ion hydrogénochromate.

La plus grande partie du travail expérimental a été réalisé par potentiométrie en utilisant un appareillage

automatique mis au point au laboratoire [52]. D'autres techniques, notamment spectrophotométrie et thermogravimétrie ont été employées occasionnellement.

Les expériences que nous avons réalisées sont les suivantes :

- en milieu aqueux, à 25°C, nous avons montré l'influence de la force ionique sur les équilibres étudiés, puis en nous limitant au milieu $Na^{+}(ClO_4^{-})$ 3M, l'évolution des constantes des équilibres a été suivie en fonction de la température, entre 5 et 65°C [53].

- en milieu organique, si l'on excepte les applications des propriétés oxydo-réductrices du système chromique (VI) [46], il ne semble pas que l'étude des équilibres de dissociation et de condensation ait été abordée.

Le choix d'un solvant organique pose des problèmes surtout en ce qui concerne notre système : solubilité, possibilité d'utiliser l'électrode de verre (ou à hydrogène), oxydation du solvant que nous avons préféré aprotique.

La solubilité du chromate et du dichromate de sodium étant très faible en milieu organique, nous avons choisi de travailler dans des milieux mixtes hydro-organiques. En milieu organique, les valeurs des constantes

des équilibres étudiés sont atteintes par extrapolation chaque fois que cela est possible.

Dans la gamme des solvants organiques possibles, nous avons choisi l'acétone et le diméthylsulfoxyde (DMSO), d'une part parce qu'ils sont assez voisins sur le plan structural et surtout parce qu'ils sont miscibles à l'eau en toutes proportions.

Dans ces deux types de milieux hydro-organiques, nous avons montré l'influence de la force ionique sur les deux équilibres étudiés pour un milieu dont le rapport solvant organique/eau est donné. D'autre part, pour un solvant mixte dont la force ionique est fixée par dissolution de perchlorate de sodium, les variations des constantes d'équilibre ont été suivies en fonction du rapport des deux composants eau-solvant organique.

Les valeurs des constantes k_{12} et k_c ont été déterminées dans chacun des cas à l'aide d'un programme de calcul par régression non linéaire [54], opérations nécessitant l'utilisation d'un ordinateur.

- N O T A T I O N S -

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

C : concentration analytique en Cr.

C_{nz} : forme anionique (monomère ou condensée) contetant n atomes de Cr($n \geq 1$) et possédant la charge z ($z \geq 1$), ou sa concentration.

h,oh,ph,poh: respectivement concentration des ions H^+ ou OH^- et leurs cologarithmes.

EV_m : tension de l'électrode de verre, mesurée en mV.

EH_m : tension de l'électrode à hydrogène, mesurée en mV.

E_c : tension de l'électrode de référence au calomel, mesurée en mV.

E_j : potentiel de jonction liquide entre les solutions, mesuré en mV.

E°, $E^{\circ\prime}$: f.e.m. de la pile utilisée, extrapolée à ph=O et à poh = O.

F : le faraday.

γ : coefficient d'activité des espèces dissoutes.

J : force ionique du milieu ($= 1/2 \sum_j C_j z_j^2$).

k_i, pk_i : produit ionique (constante d'autoprotolyse) du solvant utilisé, son cologarithme.

k_c : constante apparente relative à l'équilibre de condensation de l'ion hydrogénochromate.

k_{12} : constante apparente relative à l'équilibre de dissociation de l'ion hydrogénochromate.

R : constante des gaz parfaits.

t,T : respectivement température exprimée en degrés Celsius (°C) et Kelvin(K).

x,X : respectivement taux (ou degré) de neutralisation "expérimental"($x = OH^-$ ajouté/C) et "effectif" [$X = x + (h - oh)/C$].

$\hat{x}$, $\hat{X}$: taux calculés.

S^2 : variance empirique; pour X, $S^2 = \frac{\sum_{l=1}^{r} (X_l - \hat{X}_l)^2}{r - q}$ (q étant le nombre de paramètres et r le nombre de points expérimentaux).

S : écart-type ($= \sqrt{S^2}$)

ΔX : écart ($X_l - \hat{X}_l$) en chaque point.

$\overline{\Delta X}$: écart réduit ($= \frac{\Delta X}{S}$) .

1ère PARTIE

ETUDE EN MILIEU AQUEUX

- EN FONCTION DE LA FORCE IONIQUE, à 25°C

- EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, EN MILIEU $Na^{+}(ClO_4^{-})$ 3M.

- CHAPITRE I -

ETUDE DES EQUILIBRES DE CONDENSATION ET DE DISSOCIATION DE L'ION HYDROGENOCHROMATE EN MILIEU AQUEUX, à 25°C .

INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE .

I.1. - INTRODUCTION

L'étude des équilibres de condensation et/ou de dissociation de l'ion hydrogénochromate, en milieu aqueux, avec ou sans sel dissous, a été réalisée à l'aide de techniques nombreuses, la plus utilisée étant la spectrophotométrie. Nous avons rassemblé dans le tableau 1 quelques-uns des résultats obtenus; peu de travaux ont été effectués par potentiométrie. Notons les valeurs de log k_c et/ou de pk_{12} données par HOWARD et ses coll. [8], SASAKI [11], NEUSS et RIEMAN [22], MARTENS [25,26], valeurs obtenues à force ionique nulle [8,22] ou sensiblement égale à 3M grâce à la présence de NaCl [26] ou de $NaClO_4$ [11].

- TABLEAU 1 -

pk_{12}	log k_c	t°C	milieu	méthode analytique	références
6,5	0,98	25	I=0	Spectrophotométrie	9
	1,58 1,52	20 25	I=0	Spectrophotométrie	7
6,51 6,53		25	I=0	Potentiométrie Spectrophotométrie	8
4,96		32,3	I~10M	Cryométrie	39
4,15		15	I=0	Spectrophotométrie	4
	1,96±0,04 2,46±0,04 1,91±0,04 2,21±0,04	25	$NaClO_4$ 1M $NaClO_4$ 7M $NaNO_3$ 1M $NaNO_3$ 7M	Spectrophotométrie	13
	1,64±0,02 1,53±0,03 1,40±0,04 1,31±0,04	15 25 35 45	I=0	Spectrophotométrie	14
,79±0,02	2,13±0,02	25	NaCl 3M	Potentiométrie	26
,49±0,01	1,64±0,02	25	I=0	Potentiométrie	22
,91±0,01 ,89±0,02	2,18±0,08 2,20±0,02	25	$NaClO_4$ 3M	Spectrophotométrie Potentiométrie	11
	1,55 1,90 1,99 2,09	25	I=0 I=0,5 I=1M I=2M	Spectrophotométrie	6

Il nous a paru intéressant de reprendre cette étude par potentiométrie et d'étudier les variations qu'entraînerait par exemple l'augmentation de la force ionique sur les équilibres de condensation et dissociation de l'ion $HCrO_4^-$.

En effet, lorsqu'on ajoute un sel MX à une solution contenant un acide HA, les équilibres de dissociation et de condensation concernant cet acide peuvent être modifiés par les nouvelles propriétés physico-chimiques du solvant (eau-sel) ainsi réalisé. Ces variations dépendent de la nature du sel utilisé.

Dans le cas général, on peut écrire, en ce qui concerne l'équilibre de dissociation,

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad (1)$$

$$k_a = K_a \cdot \frac{\gamma_{A^-}\ \gamma_{H^+}}{\gamma_{HA}} \qquad (2)$$

K_a et k_a sont respectivement les constantes thermodynamique et apparente de dissociation de HA.

Les coefficients d'activité γ des espèces en solution étant pris, par convention, égaux à 1 à force ionique nulle (état de référence) on peut alors exprimer la constante apparente de l'équilibre (1) par la relation :

$$pk_a = pk_a^o + \log \gamma_{A^-} + \log \gamma_{H^+} - \log \gamma_{HA} \qquad (3)$$

k_a^o étant la constante apparente de dissociation à force ionique nulle.

Le problème est alors de relier les coefficients d'activité des espèces dissoutes aux propriétés de la solution (constante diélectrique, force ionique, interactions existant entre les espèces provenant de HA et les ions du sel dissous, activité de l'eau, etc...).

Deux règles principales peuvent être utilisées :

1°) Les coefficients d'activité des molécules sont exprimés en fonction de la concentration C du sel par la relation :

$$\log \gamma = k_s C \qquad (4)$$

où k_s est une constante qui dépend de la nature du sel MX [55].

2°) Les coefficients d'activité des ions sont atteints à l'aide de relations du type :

$$\log (\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{X^-}) = \frac{-\sqrt{C}}{1 + A\sqrt{C}} + k_e C + f(a_{H_2O}) \qquad (5)$$

où A est une constante caractéristique de la paire

d'ions (M^+,X^-), reliée à la distance minimale d'approche des ions dans la théorie de DEBYE et HÜCKEL,

k_e est une constante introduite par HÜCKEL [56], fonction de la constante diélectrique de la solution,

$f(a_{H_2O})$ est une fonction de l'activité de l'eau dans les solutions étudiées.

En supposant que les ions A^- et H^+ sont uniquement solvatés par l'eau et qu'il n'existe aucune interaction entre A^- et M^+ et entre H^+ et X^- en dehors d'interactions du type électrostatique, on peut écrire la relation (3) sous la forme :

$$pk_a = pk_a^o - k_s C + \log(\gamma_{A^-}\,\gamma_{M^+}) + \log(\gamma_{H^+}\,\gamma_{X^-}) - \log(\gamma_{M^+}\,\gamma_{X^-})$$

soit encore, en tenant compte de la relation (5),

$$pk_a = pk_a^o - k_s C - \frac{\sqrt{C}}{1+A_1\sqrt{C}} - \frac{\sqrt{C}}{1+A_2\sqrt{C}} + \frac{\sqrt{C}}{1+A_3\sqrt{C}} + (k_{e_1} + k_{e_2} + k_{e_3})\,C + f(a_{H_2O}) \quad . \qquad (6)$$

Suivant les valeurs de A_1, A_2 et A_3 et conformément à la théorie de HÜCKEL [56], certains termes pourront être négligés, ce qui permet finalement d'écrire :

$$pk_a = pk_a^o - \frac{\sqrt{C}}{1+A\sqrt{C}} + k_e C - k_s C + f(a_{H_2O}) \quad . \qquad (7)$$

Des travaux réalisés par LUCAS [57,58] il ressort que, lorsque la concentration C en sel augmente, le terme $\frac{\sqrt{C}}{1 + A\sqrt{C}}$ est d'abord prépondérant et le pk_a décroît. Puis, sous l'effet de la diminution de l'activité de l'eau et de la constante diélectrique, consécutive à l'accroissement de la concentration du sel, la somme des termes $k_e C + f(a_{H_2O})$ devient prépondérant et le pk_a croît.

D'autre part, le terme $\frac{\sqrt{C}}{1 + A\sqrt{C}}$ devient pratiquement constant pour des concentrations C élevées.

Selon la nature du sel, ces relations seront plus ou moins utilisables sous formes simplifiées.

De plus, étant donné qu'aucune espèce moléculaire n'intervient dans les équilibres que nous étudions, le terme $k_s C$ disparaît de la relation (6).

Les relations précédentes sont presque toujours vérifiées dans le cas d'acides du type HA ou HB^+ [57,58]. Aussi, il nous a semblé intéressant d'étudier l'évolution du pk_a correspondant à la dissociation d'un acide du type HA^- ($HCrO_4^-$) en fonction de C .

L'équilibre de condensation de l'ion hydrogénochromate ne faisant pas intervenir de proton, nous pouvons à priori espérer des variations de la constante k_c en sens inverse de celles prévues pour k_{12}.

I.2. - PRODUITS UTILISES .

Le dichromate de sodium ($Na_2Cr_2O_7$) est un produit Prolabo que nous avons recristallisé dans l'eau et séché sous vide partiel en présence de pastilles de potasse. Une étude thermogravimétrique nous a montré que ce sel cristallise avec 2 molécules d'eau.

Les solutions aqueuses de ce sel ont été dosées par potentiométrie à l'aide de solutions titrées de soude.

La soude en pastilles est un produit Riedel de Haën pur pour analyses. Les solutions de soude ont été préparées et conservées à l'abri du dioxyde de carbone.

Le perchlorate de sodium utilisé pour maintenir la force ionique du milieu sensiblement constante est un produit B.L.B. pur ou Fluka puriss.p.a.

La teneur en eau de ce sel a été vérifiée par thermogravimétrie. Suivant les échantillons, la quantité d'eau varie de 0,8 mole à 0,95 mole par mole de $NaClO_4$. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser du perchlorate de sodium anhydre que nous avons déshydraté dans une étuve à 130°C en prenant la précaution d'élever graduellement la température pour éviter que le sel "fonde" dans son eau de cristallisation. Le sel anhydre est alors conservé sous vide partiel en présence de pastilles de potasse.

L'eau utilisée pour préparer ces solutions est de l'eau bidistillée à l'abri de CO_2 (ph ~ 6,2).

I.3.- TECHNIQUES ET APPAREILLAGE.

I.3.1. - Généralités -

L'étude thermogravimétrique des sels a été réalisée à l'aide d'une thermobalance type Chevenard. Quelques modifications ont dû être apportées à cet appareillage pour rendre son fonctionnement plus rationnel et son utilisation plus pratique [59].

Les réseaux de courbes de neutralisation $ph=f(x)_C$ ont été établis par dilution, à volume et taux constants, de solutions de dichromate de sodium ,de taux

de neutralisation compris entre 1 et 2.

La "technique des dilutions" est rendue semi-automatique grâce à un ensemble programmateur-pHmètre-enregistreur [52]. Cependant, il nous est apparu, au cours de notre travail, que notre matériel pouvait être utilisé avec plus d'efficacité s'il était encore plus automatique. En effet, il arrive que les variations de ph ou de potentiel soient parfois telles que les limites initialement prévues, en fonction de la sensibilité propre de l'ensemble pH-mètre enregistreur sont dépassées. Afin de maintenir la courbe enregistrée dans ces limites, ce changement d'origine est effectué manuellement. C'est pour supprimer cette servitude que nous avons réalisé un appareil permettant un grand nombre de décalages d'origine consécutifs [60].

I.3.2.- Principe de fonctionnement du décaleur d'origine.

Dès que le potentiel mesuré excède les limites prévues sur l'enregistreur, une tension en opposition, obtenue à l'aide d'une pile P (ensemble de piles au mercure Mallory RM 12R-1,35V- au nombre de 2,3 ou 4 suivant les amplitudes des décalages choisis [61] et d'un

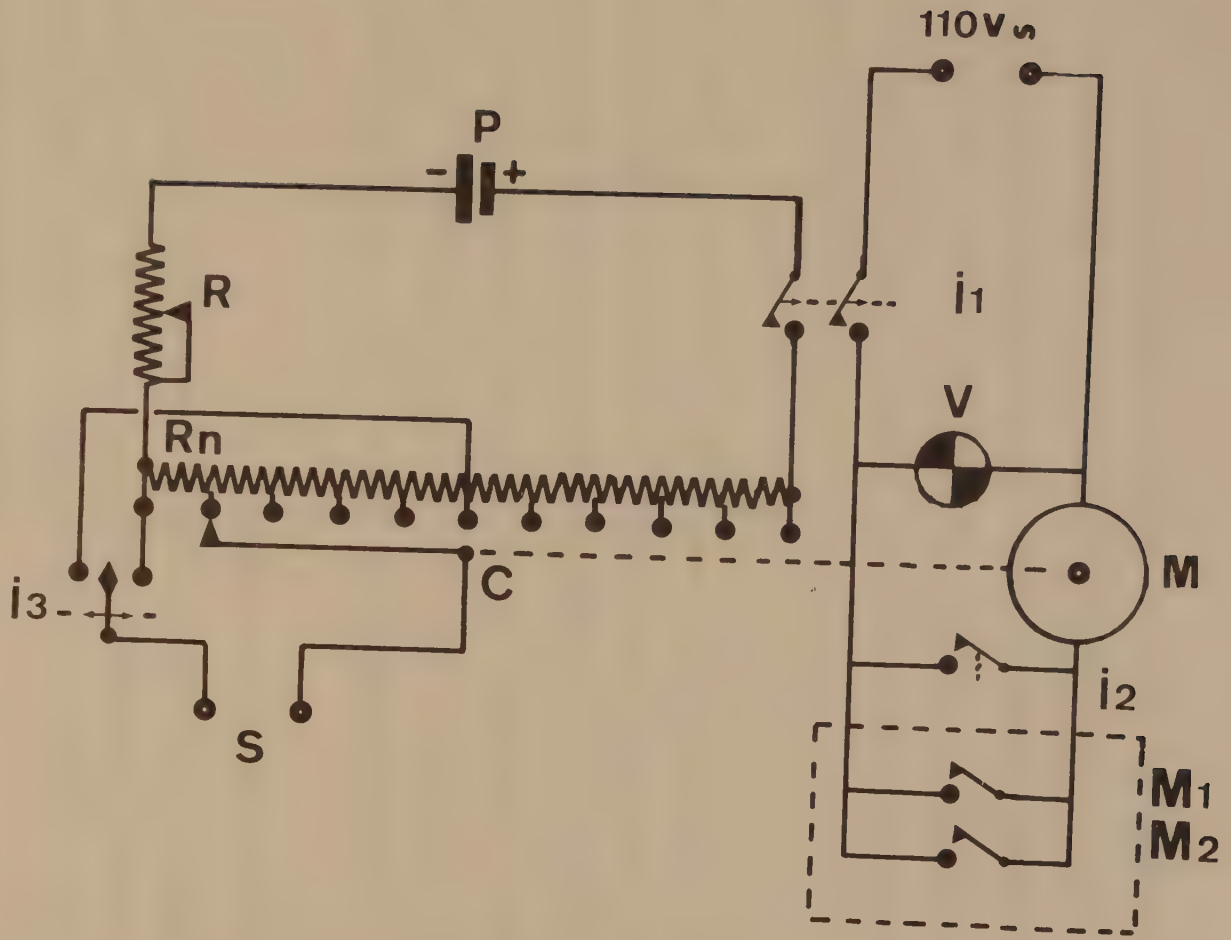
rhéostat à plots actionné par un moteur électrique, est automatiquement introduite dans le circuit de mesure pour ramener le marqueur de l'enregistreur dans les limites du diagramme. Pour étalonner les divers changements d'origine, il suffit de mettre en série la sortie S dans le circuit de mesure (fig.1) et de remplacer le système de mesure utilisé (électrode de mesure - électrode de référence) par un générateur de force électromotrice étalon (pH-mètre Radiometer PHM 4 ou Beckman utilisés en générateur de tension).

Avant la mise en route d'une expérience, il est parfois nécessaire d'attendre assez longtemps avant que l'équilibre soit atteint (concentration, température,etc.) Cette condition remplie, l'expérience peut commencer par la mise en route des seringues. L'utilisation d'une horloge électrique, seule, (cavaliers disjoncteurs placés toutes les vingt minutes), ne permet pas d'effectuer cette opération dans de bonnes conditions.

En effet, il arrive fréquemment, contre toute prévision, que la mise en route des seringues ait lieu à un moment quelconque du "cycle de mesure", ce qui est la cause de deux inconvénients majeurs :

Fig. 1 - Schéma de montage du décaleur d'origine automatique.

C - commutateur rotatif (1 piste, 11 positions)mécaniquement couplé avec M ; I1 - interrupteur double (arrêt et mise en marche de l'ensemble) ; I2 : bouton poussoir de remise à zéro manuelle ; I3: interrupteur inverseur ; M: moteur (1T/mn-3W-110V) couplé avec C) ; M1: minirupteur de fin d'échelle ; M2: minirupteur de début d'échelle ; P: batterie de piles ; R: rhéostat($10^7\Omega$)de réglage pour adapter la f. e. m. aux bornes de Rn à la sensibilité choisie ; Rn : résistances ($10^5\Omega$) ; S: sortie à connecter en série dans le circuit de mesure ; V : voyant lumineux.



1°/- La seringue mise en route n'a pas le temps d'injecter ou de prélever la quantité de réactif prévue, affichée sur le système de comptage, dans le délai compris entre sa mise en route commandée par l'horloge électrique et l'arrêt initialement prévu dans le programme du "cycle de mesure" employé ;

2°/- Dans le cas de la dilution, si la seringue "pompage" est mise en route avant la seringue "injection", un certain volume de solution initiale à étudier est prélevé. Au début du premier "cycle de mesure" entier suivant, lorsque la dilution commence effectivement, les conditions expérimentales sont alors différentes de celles choisies.

Le montage que nous avons mis au point rend possible le fonctionnement des seringues seulement au cours du "premier cycle de mesure" complet qui suit immédiatement l'ordre de mise en route provenant de l'horloge électrique (fig.2).

L'expérience terminée, l'horloge électrique peut être également utilisée pour commander l'arrêt automatique des seringues.

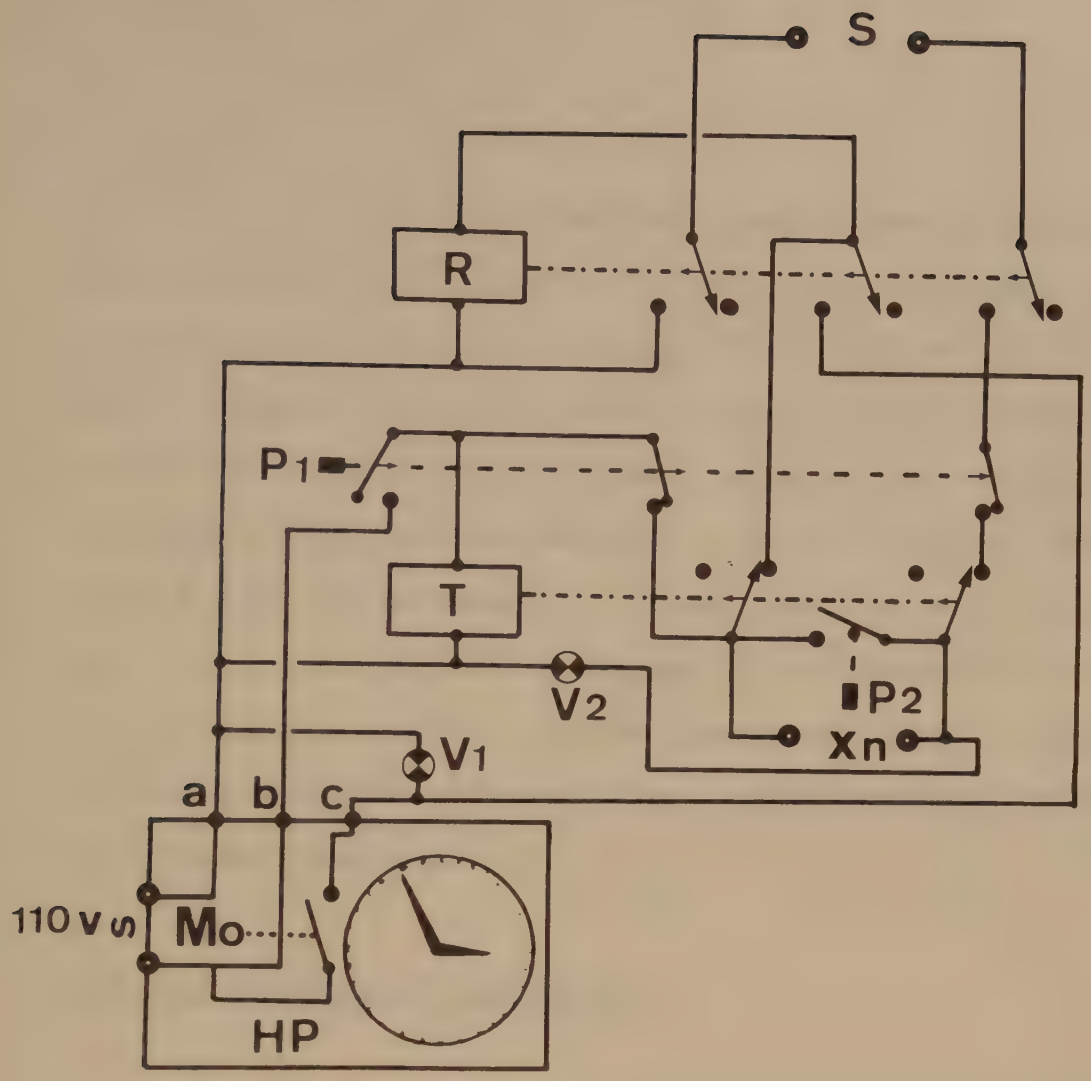


Fig. 2 - Schéma de montage de mise en route temporisée et d'arrêt des seringues.

Hp - horloge électrique à programme
M - commande manuelle de mise en marche et d'arrêt de la sortie (110 V) de Hp.
P1 - bouton poussoir utilisé pour positionner le relais T (1 contact ouvert, 2 fermés).
P2 - bouton poussoir (court-circuiter Xn).
R - relais triple inverseur (commande la sortie S et l'inversion automatique de T).
S - sortie (110 V); commande le fonctionnement des seringues.
T - relais 110 V bistable - double inverseur; commande la coupure définitive de l'alimentation de R.
V1 et V2 - voyants lumineux.
Xn - fonction court-circuit du programmateur.

Cependant, sans autre précaution, la mise en route du dispositif injection-pompage peut avoir lieu, soit au bout de 24 heures (le cavalier-disjoncteur qui a commandé l'arrêt jouant alors le rôle inverse) , soit au cavalier-disjoncteur suivant celui qui a commandé l'arrêt (si deux cavaliers-disjoncteurs sont en position travail). Pour éviter cette remise en route inutile, voire préjudiciable (détérioration des seringues), un dispositif complète le précédent, rendant l'arrêt choisi définitif, quels que soient les ordres qui pourraient ultérieurement provenir de l'horloge électrique.

I.3.3.- Principe des mesures.

La concentration des ions hydrogène dans les diverses solutions est déterminé à l'aide de la pile réversible avec jonction :

Electrode de verre	Solution à étudier à 25°C	Solution de NaCl saturé à 25°C	Solution saturée + cristaux de $KCl + Hg_2Cl_2$ à 25°C	Hg

La force électromotrice E_m de la pile, mesurée en circuit ouvert, a pour expression :

$$E_m = E_v \pm \Sigma E_j - E_c \quad .$$

L'électrode de verre utilisée est une électrode Philips type Ga 110/02 [19,62,63,64].

I.3.4. - Etalonnage.

Il existe plusieurs méthodes permettant d'obtenir la concentration des ions H^+ en solution [65 à 70]. Celle que nous avons utilisée est couramment employée dans notre laboratoire [71,72,73]. Le principe en est le suivant :

L'addition, en solution aqueuse, d'un "acide fort" HA, ou d'une "base forte" BOH , se traduit par la formation quantitative d'ions H_3O^+ ou OH^- [74 à 77], ce qui permet d'écrire :

$$[HA] = [H_3O^+] = h$$

et $$[BOH] = [OH^-] = oh \quad .$$

Les concentrations de ces solutions ne doivent pas être trop faibles,sinon les erreurs dues à la carbonatation (surtout des solutions basiques), au ph du solvant, deviennent trop importantes [59].

D'autre part, ces solutions ne doivent pas être trop concentrées, car, alors, l'hypothèse d'une dissociation totale n'est plus tout à fait acceptable [78] et les potentiels de jonction ne sont plus négligeables [79 à 82]. Il faut également ajouter les "erreurs acides ou basiques" spécifiques de l'électrode de verre à ces ph extrêmes [82 à 85].

Pour ces différentes raisons, nous utiliserons des solutions de concentrations en acide (ou en base) comprises entre 10^{-1} et 10^{-4} mol/l.

Les mesures potentiométriques, réalisées par dilution, nous permettent de tracer le graphe $E_m = f(\text{colog } C) = f(ph)$ en zone acide et $E_m = f(poh)$ en zone basique (cf. fig. 3 et 4).

Cette méthode d'étalonnage est intéressante pour deux raisons principales :

1°)- si le solvant ne contient pas d'impuretés acides ou basiques, le graphe $E_m = f(ph)$ [ou $f(poh)$] est une droite de pente voisine de la pente théorique pour des concentrations en acide perchlorique comprises entre 0,2 et 10^{-4} mol/l (fig.3) et pour des concentrations comprises entre 0,2 et 10^{-3} mol/l pour NaOH (fig.4). En réalité, la pente des droites ainsi obtenues varie en fonction de la force ionique, du moins en ce qui concerne l'électrode de verre. De plus, en zone basique, les pentes sont plus faibles qu'en zone acide (cf. Tableaux 2 et 3);

2°) si, dans les domaines de concentrations indiquées, le graphe d'étalonnage (zone acide) présente une courbure, nous pouvons affirmer que le solvant contient des impuretés acides ou basiques, ou que l'électrode de verre utilisée est

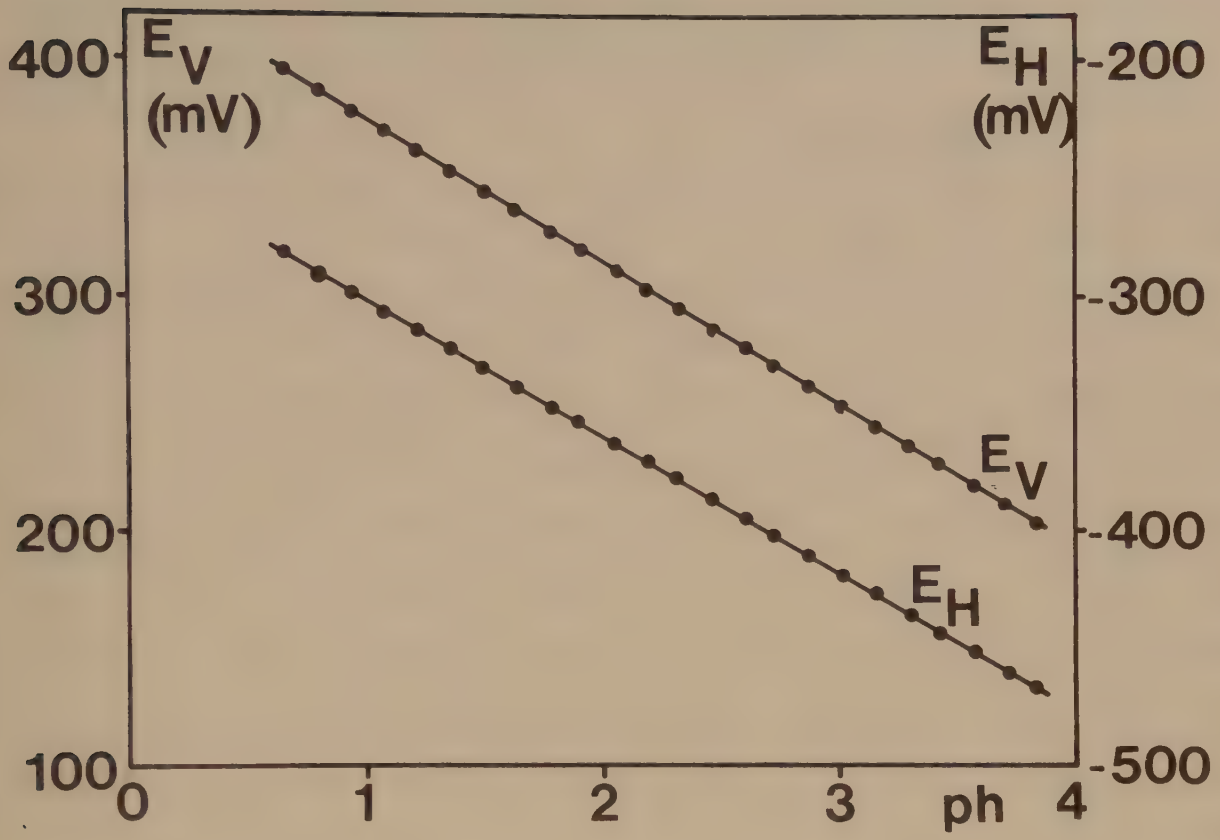


Fig. 3 - Courbes $E_{(mV)} = f$ (ph) obtenues par dilution d'une solution de $HClO_4$ en milieu $NaClO_4$ 3M, à 25°C.

- E_V : électrode de verre.

- E_H : électrode à hydrogène.

TABLEAU 2

Valeurs de la fem mesurée, au cours de la dilution d'une solution de $HClO_4$ et de NaOH en milieu $NaClO_4$ 3M, à l'aide d'une électrode de verre (E_V) et d'une électrode à hydrogène (E_H) , à 25°C.

ZONE ACIDE				ZONE BASIQUE			
$C_{mol/l}$	ph	EV_m	EH_m	C	poh	EV_m	EH_m
0,211	0,68	395,4	-282,7	0,162	0,79	-342,0	-1019,2
0,153	0,82	386,4	-291,5	0,118	0,93	-336,1	-1013,0
0,111	0,96	378,4	-299,8	$8,6.10^{-2}$	1,07	-330,2	-1006,5
$8,1.10^{-2}$	1,09	369,7	-307,6	6,2 -	1,21	-322,4	- 996,3
5,9 -	1,23	361,4	-317,9	4,5 -	1,35	-313,8	- 990,4
4,3 -	1,37	352,9	-323,7	3,3 -	1,48	-306,6	- 982,1
3,1 -	1,51	344,5	-331,0	2,4 -	1,62	-298,7	- 972,0
2,3 -	1,64	336,1	-339,2	1,7 -	1,77	-290,3	- 963,6
1,6 -	1,80	327,7	-347,8	1,3 -	1,89	-283,0	- 957,0
1,2 -	1,92	319,3	-355,1	$9,2.10^{-3}$	2,04	-273,9	- 949,8
$8,6.10^{-3}$	2,07	311,0	-364,1	6,6 -	2,18	-266,2	- 941,7
6,3 -	2,20	302,8	-371,9	4,8 -	2,32	-258,0	- 933,9
4,6 -	2,34	294,3	-378,8	3,5 -	2,46	-249,1	- 925,1
3,3 -	2,48	285,9	-388,0	2,5 -	2,60	-241,3	- 916,0
2,4 -	2,62	277,7	-396,2	1,8 -	2,74	-234,5	- 907,2
1,8 -	2,74	269,4	-402,3	1,3 -	2,89	-225,0	- 898,7
1,3 -	2,89	261,3	-411,6	$9,7.10^{-4}$	3,01	-217,8	- 892,0
$9,3.10^{-4}$	3,03	252,7	-420,2	7,1 -	3,15	-209,7	- 885,3
6,8 -	3,17	244,3	-429,0	5,1 -	3,29	-199,9	- 876,4
4,9 -	3,31	236,0	-435,7	3,7 -	3,43	-190,0	- 863,9
3,6 -	3,44	227,6	-444,1	2,7 -	3,57	-180,1	- 854,1
2,6 -	3,59	219,6	-452,8	1,9 -	3,72	-168,7	- 844,3
1,9 -	3,72	211,4	-461,3	1,4 -	3,85	-159,6	- 836,8
1,4 -	3,85	203,5	-468,1	1,0 -	4,00	-149,2	- 828,0
$9,9.10^{-5}$	4,00	195,2	-476,9	$7,4.10^{-4}$	4,13	-137,0	- 816,2

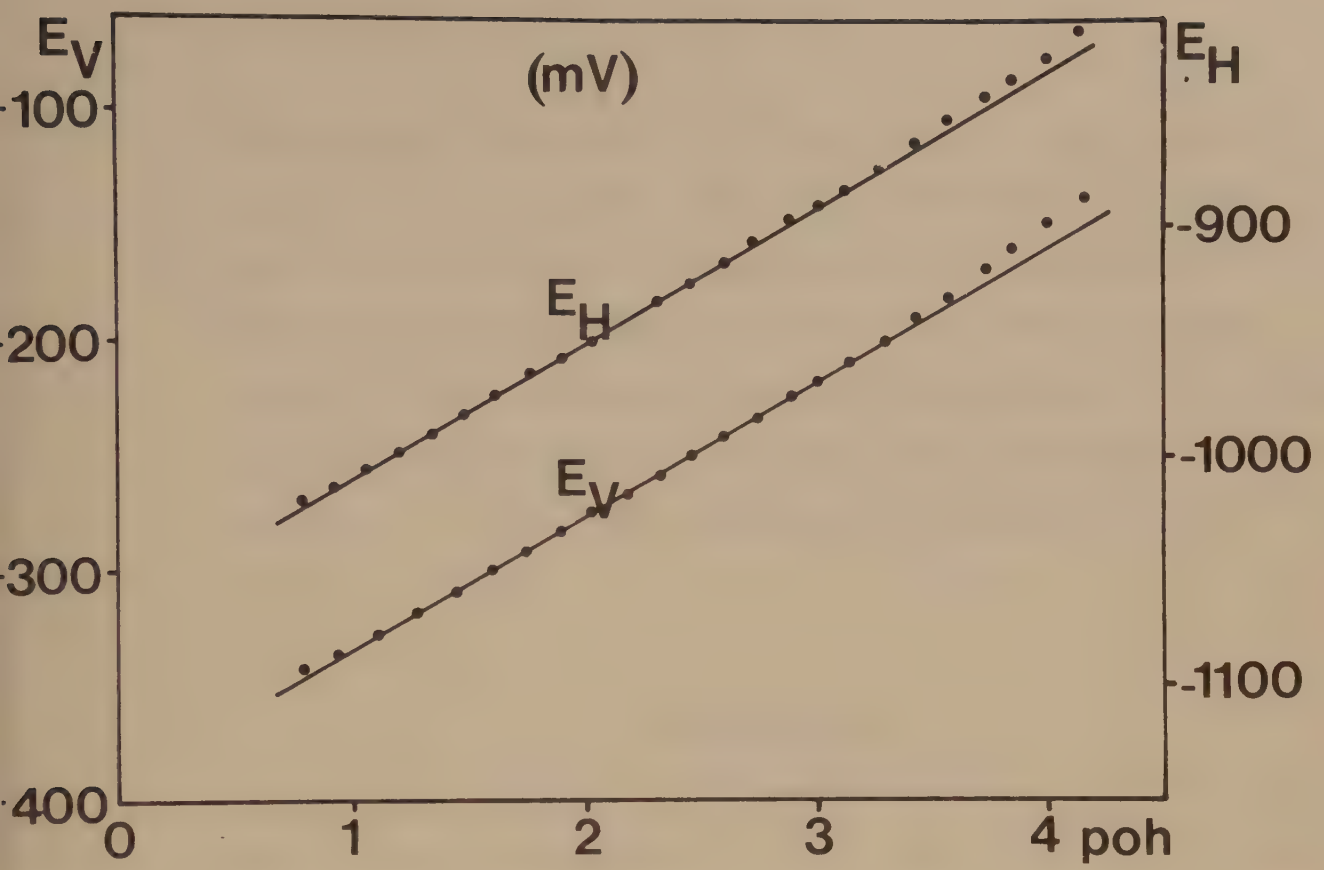


Fig. 4 - Courbes $E_{(mV)} = f$ (poh) obtenues par dilution d'une solution de NaOH en milieu $Na^+(ClO_4^-)$ 3M, à 25°C.

- E_V : électrode de verre.

- E_H : électrode à hydrogène.

défectueuse. Signalons que l'emploi de l'électrode de verre dans les milieux dichromate-chromate de sodium ne nous a pas posé de problème dans les domaines de concentrations et de ph étudiés [19,23,86]. De toutes façons, il est toujours possible de contrôler le bon fonctionnement de l'électrode de verre en effectuant les mêmes mesures à l'aide d'une électrode à hydrogène [87,88] (cf.fig. 3 et 4).

- TABLEAU 3 -

Valeurs des pentes (en mV par unité ph ou poh) des parties rectilignes des graphes $E_m = f(ph)$ et $E_m = f(poh)$ en fonction de la force ionique.

$Na^+(ClO_4^-)$ mol/l	0	1	2	3
Zone acide	59,2	59,2	59,5	59,7
Zone basique	57,9	57,8	58,0	58,2

I.3.5.- Le solvant que nous avons employé pour réaliser les dilutions est une solution aqueuse de perchlorate de sodium dont la concentration est telle que la quantité d'ions Na^+ soit la même que la quantité totale d'ions Na^+ contenus dans la solution à diluer.

A cause de la présence de ces impuretés, le solvant est vérifié comme indiqué au paragraphe précédent. Dans tous les cas, nous avons noté une courbure de graphe $E_m = f(ph)$ à partir de 2.10^{-3} mol/l de $HClO_4$ dans le solvant étudié, vers les ph acides ou basiques suivant la nature des impuretés en solution (fig.5).

Ces impuretés acides ou basiques, (variables suivant le flacon de $NaClO_4$ cristallisé utilisé) doivent être neutralisées par des solutions concentrées de NaOH ou de $HClO_4$, le ph du solvant est ainsi ramené au voisinage de la valeur correspondant à $1/2\ pk_i$ à 25°C.

Une dernière vérification est effectuée et la solution aqueuse de $NaClO_4$ est dégazée sous vide (trompe à eau) afin de ne pas perturber le fonctionnement des seringues.

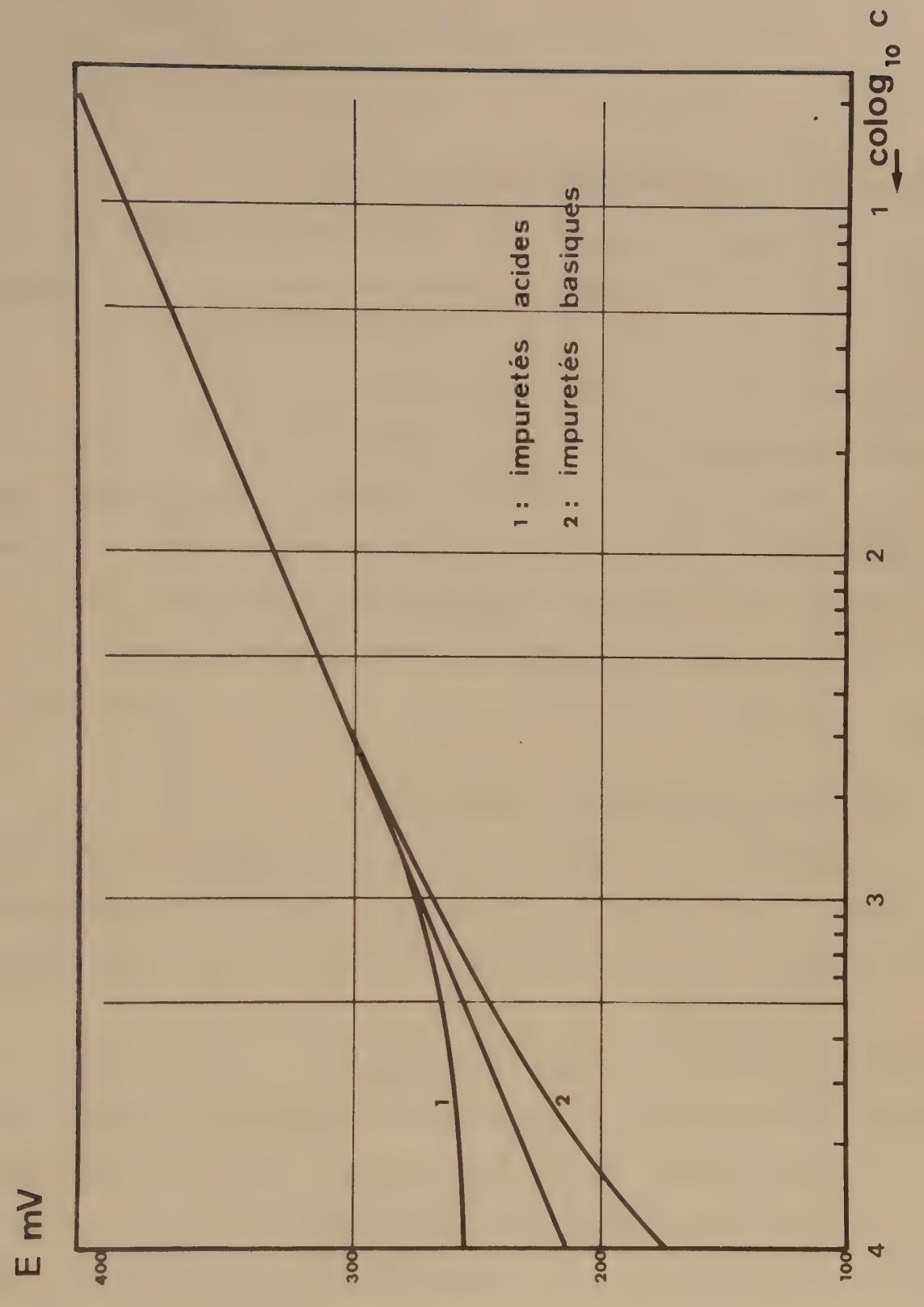


Fig. 5 - Influence des impuretés sur le comportement d'une solution aqueuse de perchlorate de sodium 3M à 25°C.

Toutes ces opérations ont été réalisées sur des solvants contenant du perchlorate de sodium aux concentrations suivantes : 0,5-1-2 et 3 mol/l.

Les dilutions étant réalisées automatiquement, après chaque addition de solvant, l'évolution du ph est suivie jusqu'à l'équilibre grâce à un enregistreur Beckman (type recherche modèle 1019) couplé à un pH-mètre de haute précision (Beckman type SPEQ 6541). Les différents états d'équilibre sont atteints assez rapidement (de 5 à 10 minutes).

Pour éviter l'action du dioxyde de carbone sur les équilibres étudiés, surtout aux faibles concentrations et dans les zones de ph peu acides, les mesures sont faites sous atmosphère d'azote très pur (azote U).

Nous avons vérifié la reproductibilité des mesures en utilisant des électrodes différentes pour une même dilution. Des résultats obtenus, il ressort que la mesure du ph, compte tenu des erreurs dues aux dilutions, doit être estimée à $\pm$ 0,02 unité ph. Les erreurs expérimentales commises lors de la préparation des solutions conduisent à une incertitude voisine de 0,01 sur le taux.

I.4. - RESULTATS.

I.4.1.- Détermination du produit ionique (k_i) des différentes solutions aqueuses de perchlorate de sodium utilisées comme solvants.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour cette détermination [52,57,71].

Dans chacun des solvants étudiés nous avons procédé de la façon suivante : sur un même graphe, nous avons tracé les courbes $E_m = f(ph)$ et $E_m = f(poh)$, les abscisses figurant les ph ou les poh suivant les zones étudiées [59,73,86].

D' une part, nous avons noté que le domaine de concentrations (de NaOH) dans lequel la courbe $E_m = f(poh)$ est rectiligne est plus restreint qu'en milieu acide (pour $HClO_4$). D'autre part, la pente de cette partie rectiligne (zone basique) est légèrement différente de celle obtenue en zone acide.

L'abscisse du point d'intersection obtenu en extrapolant la partie rectiligne de chacune des deux courbes permet d'obtenir la valeur du pk_i (fig.6)

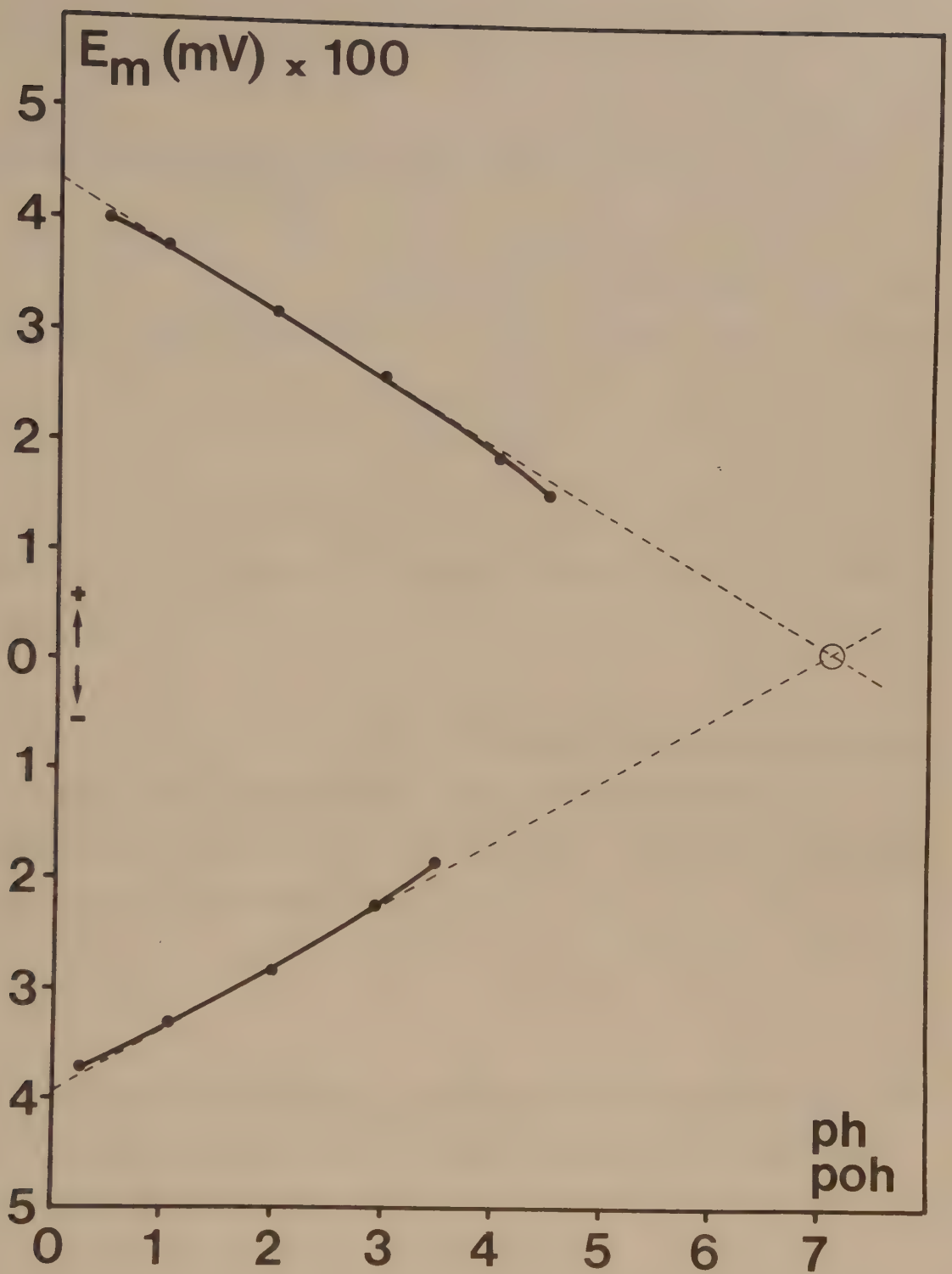


Fig. 6 - Détermination graphique du produit ionique du solvant (solution aqueuse de $NaClO_4$ 3M à 25°C).

puisqu'en ce point ph = poh = $\frac{1}{2}$ pk_i(*).

Compte tenu de cette égalité, nous pouvons également obtenir la valeur du pk_i par la relation :

$$pk_i = 2 \frac{|E^\circ| + |E'^\circ|}{|p| + |p'|} \quad (**) \qquad (8)$$

p et p' étant respectivement les pentes calculées des graphes E_m = f(colog C) établis en zone acide et en zone basique.

Les valeurs des différents produits ioniques ainsi déterminées sont rassemblées dans le Tableau 4 . Elles sont très voisines de celles calculées par ailleurs [65,69,88].

(*) Le tracé des parties rectilignes des courbes E_m=f(ph) et E_m =f(poh) ainsi que la détermination de l'abscisse du point de concours des droites extrapolées sont effectués par un calcul fondé sur la méthode des moindres carrés.

(**) Cette formule n'est valable que si $|p|$ et $|p'|$ sont très proches l'une de l'autre.

- TABLEAU 4 -

Valeurs du produit ionique en solution aqueuse en fonction de la concentration en $Na^+(ClO_4^-)$, à 25°C

$Na^+(ClO_4^-)$ (mol/l)	0	0,5	1	2	3
pk_i	13,98±0,04	13,75±0,04	13,78±0,04	13,93±0,04	14,20±0,04

Il semble que cette méthode , que nous utilisons actuellement au laboratoire, soit celle qui tient le mieux compte de toutes les données expérimentales, erreurs comprises.

Les variations du produit ionique en fonction de la force ionique à 25°C sont représentées sur la fig. 7.

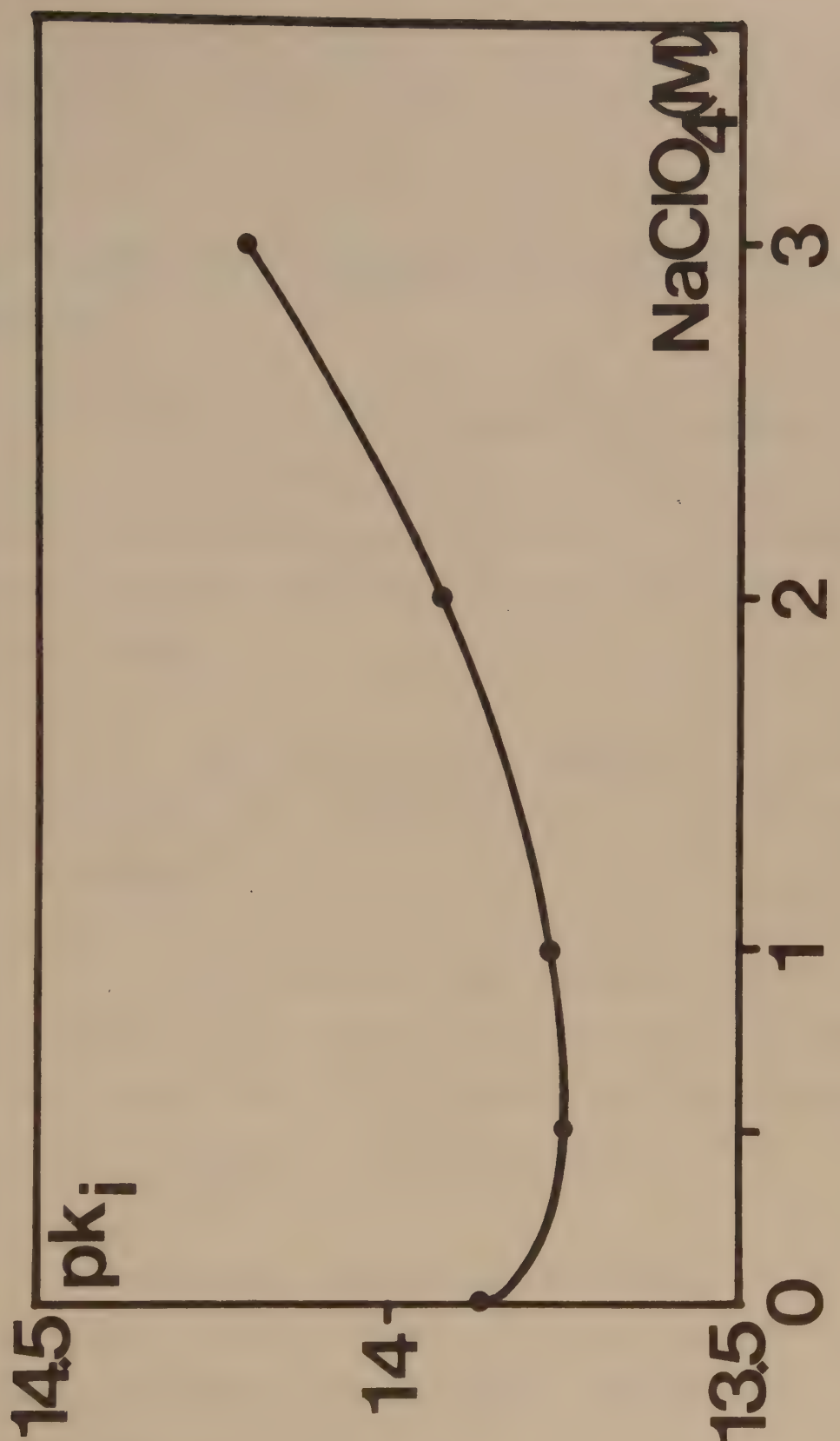


Fig. 7 - Courbe de variation du produit ionique de l'eau en fonction de la force ionique.

I.4.2.- Détermination du potentiel de référence du système de mesure.

Les différentes opérations précédemment décrites nous sont très utiles également pour étalonner le système de mesure et déterminer le potentiel de référence à 25°C de l'électrode de verre employée, dans chacun des milieux étudiés.

Les valeurs de E^{o}_{298K} obtenues, par extrapolation graphique et par le calcul, à ph = 0, sont rassemblées dans le Tableau 5.

Nous remarquons que les valeurs de E^{o} obtenues en zone acide (Z.A) diffèrent légèrement de celles obtenues en zone basique (Z.B). C'est pourquoi nous utiliserons par la suite la moyenne de ces valeurs calculées (*).

(*) En toute rigueur, dans la zone ph < $\frac{1}{2}$ pk_i, il faudrait utiliser les résultats obtenus en zone acide, c'est-à-dire E^{o} et p, et, dans la zone ph > $\frac{1}{2}$ pk_i, ceux obtenus en zone basique, soit E'^{o} et p'.

- TABLEAU 5 -

Valeurs des potentiels de référence de l'électrode de verre obtenus :
- graphiquement par extrapolation à ph = 0 ($E°$) et poh = 0 ($E'°$)
- par le calcul effectué en zone acide et en zone basique ($E°$).

$NaClO_4$ mol/l	0	0,5	1	2	3
$E°$ calculé en zone acide	431,0	442,7	443,4	438,3	434,1
$E°$ calculé en zone basique	427,8	440,2	441,6	436,7	431,4
$E°$ calculé moyen	429,1	441,9	442,5	437,5	432,7
$E°$ graphique	432,7	442,2	443,0	438,0	435,0
$E'°$ calculé	-381,6	-347,9	-366,2	-382,8	-403,0
$E'°$ graphique	-382,1	-348,2	-366,0	-383,1	-402,5

I.4.3.- Réseaux expérimentaux.

La figure 8 représente les courbes $ph=f(\log_{10}C)$ obtenues par dilution, à des taux déterminés, de solution de dichromate de sodium en milieu $Na^{+}(ClO_4^{-})$3M [20]. A partir de ces courbes, nous traçons les réseaux $ph=f(x)_C$ (fig.9).

L'observation de ces réseaux de courbes montre que, lorsque la force ionique du milieu augmente, d'une part, l'écart entre les courbes croît, d'autre part, pour une concentration donnée, les ph augmentent. Ces deux constatations semblent indiquer respectivement une augmentation de la condensation et une diminution de la dissociation de l'ion hydrogénochromate.

I.5.- INTERPRETATION DES RESULTATS.

Nous pouvons considérer deux étapes dans l'interprétation des résultats expérimentaux.

La première étape consiste à mettre en évidence les espèces coexistant en solution et à établir les équilibres dans lesquels elles interviennent.

La secondenous amène à calculer les constantes des différents équilibres prévus.

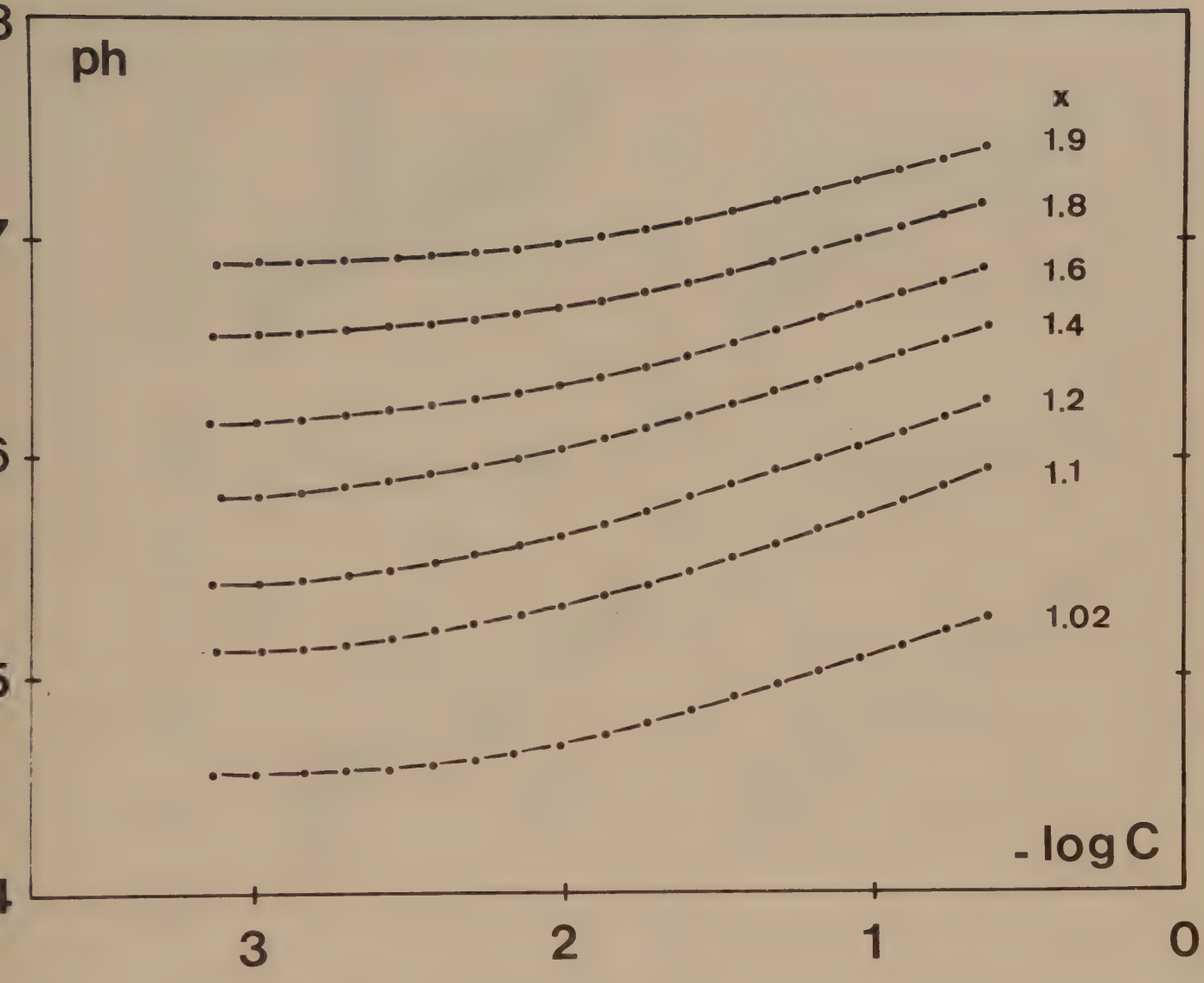


Fig. 8 - Courbes ph = f ($-\log C)_x$ obtenues par dilution de solutions de Cr(VI) de taux déterminé en milieu $Na^+(ClO_4^-)$ 3 M , à 25°C , pour x compris entre 1 et 2.
Solvant : $NaClO_4$ 3M .

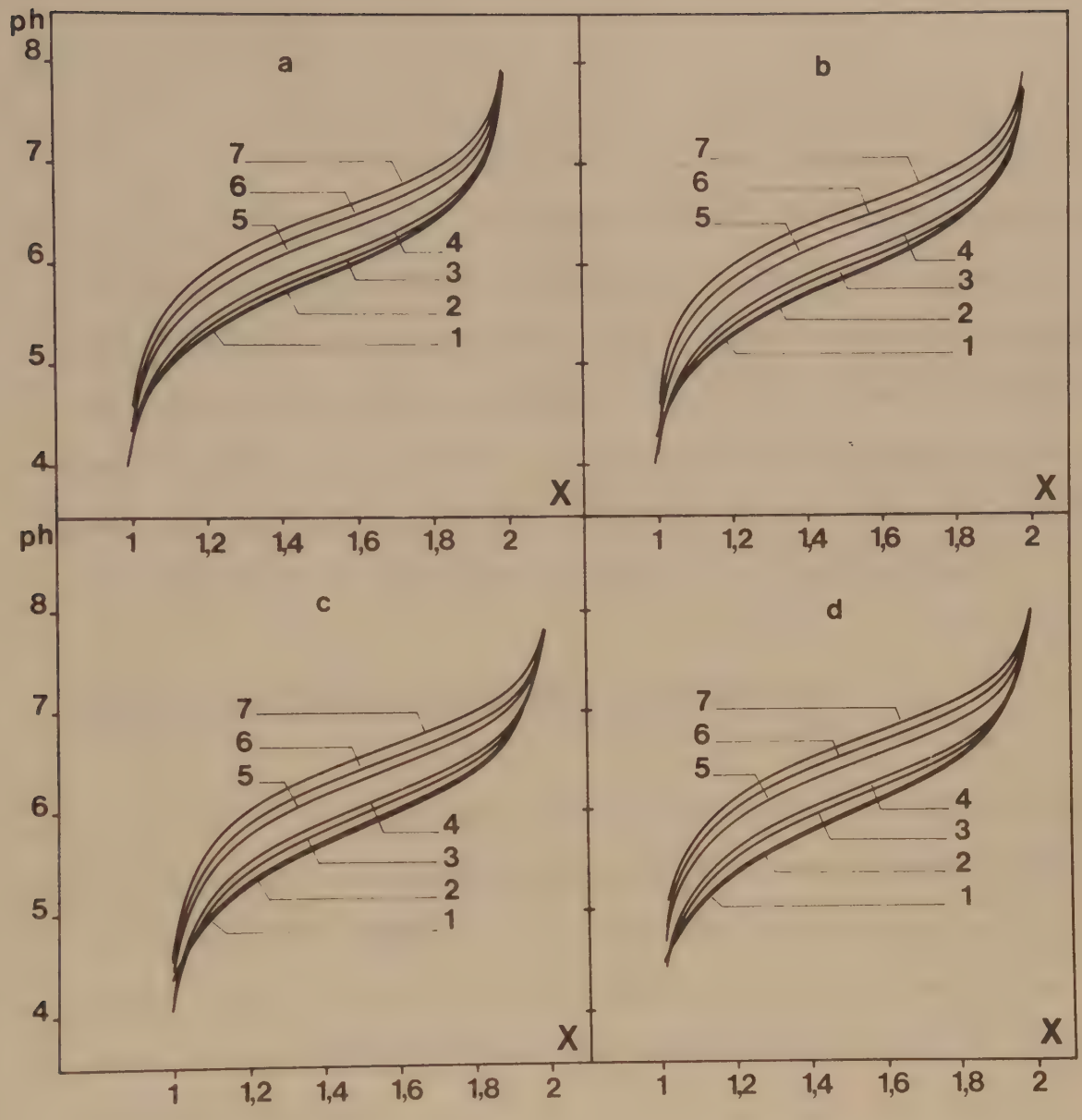


Fig. 9 - Réseaux de courbes de neutralisation ph=f(x)$_C$ de solutions aqueuses de $Na_2Cr_2O_7$ en milieu $Na^+(ClO_4^-)$:

a : O, 5 M - b : 1 M - c : 2 M - d : 3 M.

Concentrations analytiques en Cr(VI) :

1 : 5.10^{-4}M - 2 : 10^{-3}M - 3 : 5.10^{-3}M - 4 : 10^{-2}M - 5 : 5.10^{-2}M - 6 : 0, 1 M - 7 : 0, 2 M.

La vérification de la validité des constantes s'effectue alors par un "calcul en retour" des réseaux de courbes de neutralisation $ph=f(x)_C$ suivi d'une comparaison des valeurs calculées (de x par exemple) avec les valeurs expérimentales. Cette dernière étape nous semble être le seul critère de validité des hypothèses envisagées puisque les valeurs des constantes obtenues (par le calcul ou par détermination graphique) ne sont qu'approximatives.

I.5.1.- Recherche des espèces en solution.

L'unanimité est faite dans la littérature sur l'existence des espèces monomère $HCrO_4^-$ et dimère $Cr_2O_7^{2-}$ en équilibre , pour des taux de neutralisation compris entre 1 et 2, avec l'ion chromate CrO_4^{2-}. Nous estimons cette étape franchie dans les domaines de ph et de concentrations étudiés.

Nous pouvons donc écrire les équilibres correspondants :

$$2\ HCrO_4^- \overset{k_c}{\rightleftharpoons} Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad (9)$$

et

$$HCrO_4^- \overset{k_{12}}{\rightleftharpoons} CrO_4^{2-} + H^+ \ . \qquad (10)$$

I.5.2.- Détermination des constantes d'équilibre.

Les constantes des équilibres que nous avons envisagés ont été déterminées par régression non linéaire.

Le principe de cette méthode est exposé en annexe [54]. Dans cette méthode tous les paramètres (constantes d'équilibre) varient simultanément au cours des différentes itérations pour tendre vers les valeurs qui rendent le mieux compte du réseau de courbes expérimentales. Nous pouvons ainsi obtenir rapidement les meilleures estimations des paramètres, au sens statistique, et donner une signification au modèle théorique étudié.

Il est cependant nécessaire, comme dans toute méthode utilisant un calcul par itération, d'initialiser les paramètres. Il existe plusieurs façons d'atteindre ces premiers résultats [23,89 à 99].

Pour les équilibres que nous avons considérés, deux constantes doivent être déterminées.

La valeur exacte de k_{12} ne peut être obtenue directement sur la courbe correspondant à la concentration la plus faible en chrome ("la plus diluée") [94] puisque

nous ne pouvons atteindre expérimentalement le monomère. Cependant, la valeur du ph au taux x=1,5 nous donne rapidement une valeur approchée de pk_{12}. La constante k_c peut alors être obtenue par tâtonnements.

Dans le cas où plusieurs constantes doivent être calculées, on peut déterminer simultanément deux d'entre elles en partant des équations de "conservation des masses et des charges". C'est cette dernière méthode graphique que nous avons préférée pour avoir la valeur de k_c.

Les équilibres (9) et (10) nous permettent d'écrire les équations de conservation suivantes :

$$C=[HCrO_4^-] + [CrO_4^{2-}]+ 2[Cr_2O_7^{2-}] \qquad (11)$$

$$\text{et } CX=Cx+h-oh=[HCrO_4^-] + 2[CrO_4^{2-}] + 2[Cr_2O_7^{2-}] , \qquad (12)$$

soit avec nos notations :

$$C = C_{11} + C_{12} + 2C_{22} \qquad (13)$$

$$\text{et} \quad CX = Cx+h-oh = C_{11} + 2C_{12} + 2C_{22} \quad . \qquad (14)$$

Si nous remplaçons, dans ces deux dernières équations C_{12} et C_{22} par leurs valeurs respectives, en fonction de C_{11}, tirées des équations dérivant de la loi dite d'action de masse appliquée aux équilibres (9) et (10) nous pouvons écrire :

$$C = C_{11}(1+k_{12}/h)+2k_c C_{11}^2 \qquad (15)$$

$$\text{et } CX = Cx+h-oh = C_{11}(1+2k_{12}/h)+2k_c C_{11}^2 \ . \qquad (16)$$

La combinaison des équations (15) et (16) donne, d'une part :

$$C(2-X) = C_{11}+2k_c C_{11}^2 \ , \qquad (17)$$

d'autre part,

$$C(X-1)=C_{11}k_{12}/h \qquad (18)$$

égalité, d'où l'on tire la valeur de C_{11} exprimée en fonction des données expérimentales C,h,X et k_{12} :

$$C_{11}=C(X-1)h/k_{12} \ . \qquad (19)$$

Si nous portons cette valeur de C_{11} dans l'équation (10) nous obtenons une équation du second degré en h :

$$2k_c(X-1)^2Ch^2/k_{12}^2 + (X-1)h/k_{12} - (2-X) = 0 \qquad (20)$$

que nous pouvons mettre sous forme d'équation d'une droite $q = ap + b$:

$$h\,\frac{X-1}{2-X} = -2\,\frac{k_c}{k_{12}}\,\frac{(X-1)^2}{2-X}\,Ch^2 + k_{12} \qquad (21)$$

en posant :

$$q = h\,\frac{X-1}{2-X} \quad \text{et} \quad p = 2\,\frac{(X-1)^2}{2-X}\,Ch^2 \;. \qquad (22)$$

C,X et h peuvent être déterminés expérimentalement en chacun des points; on obtient ainsi, pour un réseau donné, une valeur approchée de k_{12} par l'ordonnée à l'origine et de k_c par la pente de la droite.

Ces calculs préliminaires ont été effectués à l'aide d'un calculateur électronique Marcel DASSAULT 8-48 muni de périphériques.

Compte tenu de l'extrême dispersion des points obtenus, les valeurs de k_{12} et de k_c ne sont données qu'à titre indicatif (cf. fig.10 et Tableau 6).

- TABLEAU 6 -

Valeurs initiales des constantes k_{12} et k_c déterminées graphiquement.

$Na^+(ClO_4^-)$ mol/l	0	0,5	1	2	3
$k_{12} \cdot 10^{-7}$	3,6	12,0	13,0	14,0	10,5
k_c	35,0	65,0	90,0	120,0	140,0

A partir de ces nouvelles données, nous pouvons déterminer les valeurs "définitives" des constantes.

Le Tableau 7 résume les valeurs obtenues par le calcul pour les constantes k_{12} et k_c qui sont données dans leur intervalle de confiance respectif. Nous notons que l'écart-type S, sur chaque réseau, est inférieur à l'erreur expérimentale absolue sur le taux estimée à 0,01.

- TABLEAU 7 -

Valeurs des constantes k_{12} et k_c obtenues par régression non linéaire en fonction de la concentration en Na^+ (ClO_4^-) en solution aqueuse.

$Na^+(ClO_4^-)$ mol/l	0	0,5	1	2	3
$k_{12}.10^{-7}$	3,63(*)	13,7 ±0,1	14,7 ±0,1	14,3 ±0,1	11,50 ±0,1
k_c	35,5(**)	67,2 ±1,7	91,0 ±2,3	117,9 ±3,0	135,6 ±3,6
écart-type $s.10^{-3}$		4,0	4,1	4,1	4,5

(*) La valeur de k_{12} à force ionique nulle peut-être obtenue à partir des courbes de titrage ph $=f(x)_c$ au taux de demi-neutralisation et par la méthode graphique exposée ci-dessus (paragraphe I.4.2). La valeur que nous donnons est la moyenne arithmétique de ces valeurs en l'absence de $NaClO_4$.

(**) La valeur de k_c à force ionique nulle est obtenue par extrapolation graphique (cf. fig.14).

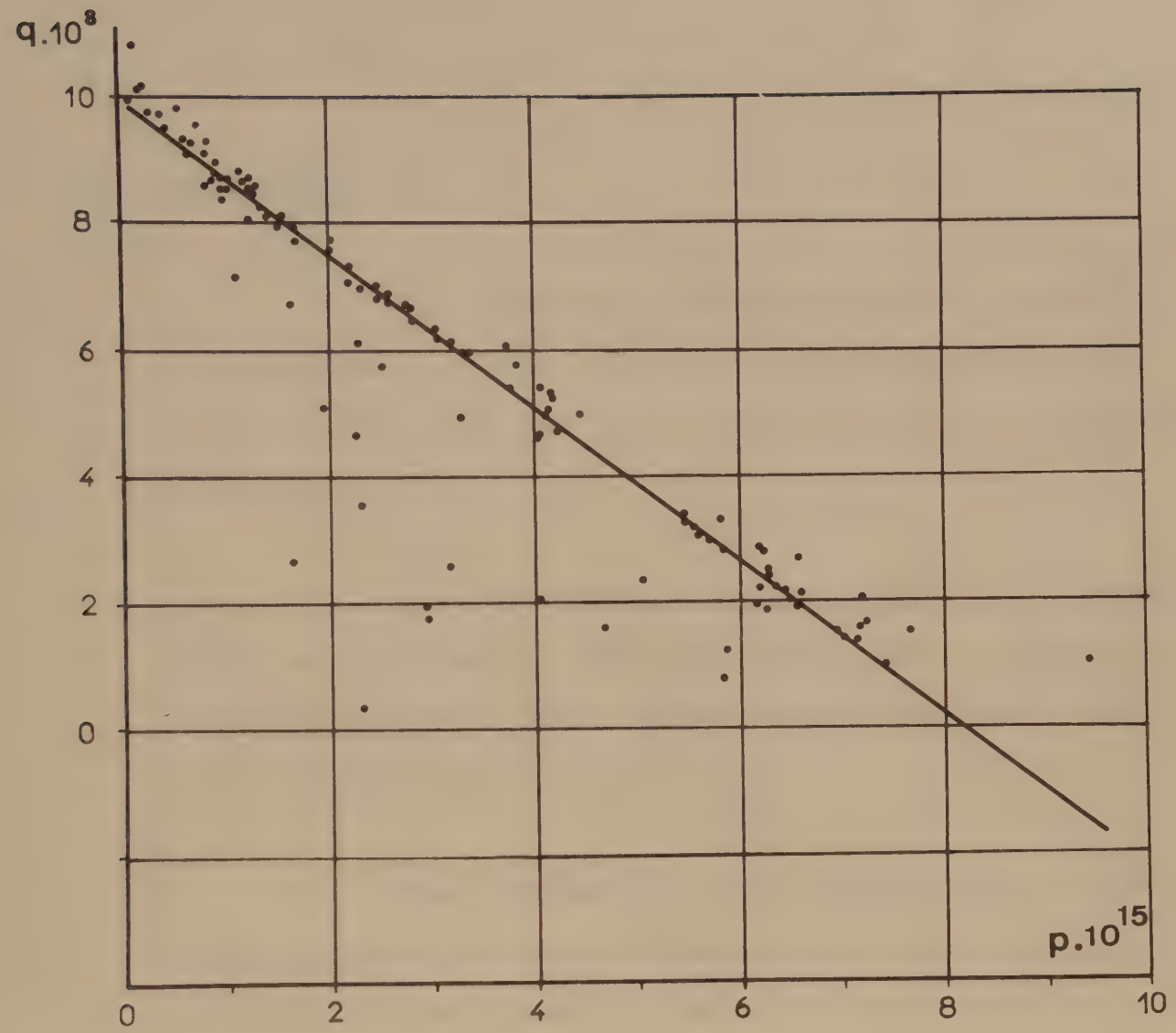


Fig. 10 - Méthode graphique de détermination simultanée des valeurs approchées des constantes k_{12} et k_c (milieu $Na^+(ClO_4^-)$ 1 M).

I.6.- CONCLUSION.

Les effets de l'augmentation de la force ionique, entre 0,5M et 3M, sont beaucoup plus sensibles sur la condensation que sur la dissociation de l'ion hydrogénochromate.

Les résultats obtenus montrent que le modèle choisi est acceptable, conclusion vérifiée par ailleurs à l'aide de plusieurs tests notamment celui de DURBIN-WATSON[100] sur la corrélation entre les écarts.

Les constantes des équilibres (9) et (10) étant connues, il est possible de calculer la composition de la solution pour une concentration C et un taux x donnés, dans chacun des solvants étudiés. Nous avons représenté sur la figure 11 les variations des concentrations relatives nC_{nz}/C de chacune des trois espèces en solution en fonction du taux x dans les solutions aqueuses de $Na^+(ClO_4^-)$ 0,5M, 1M, 2M et 3M (pour C = 0,2M).

Il est également intéressant de savoir quelles concentrations il faut atteindre pour transformer la totalité du dimère en monomère et vice versa, à un taux donné.

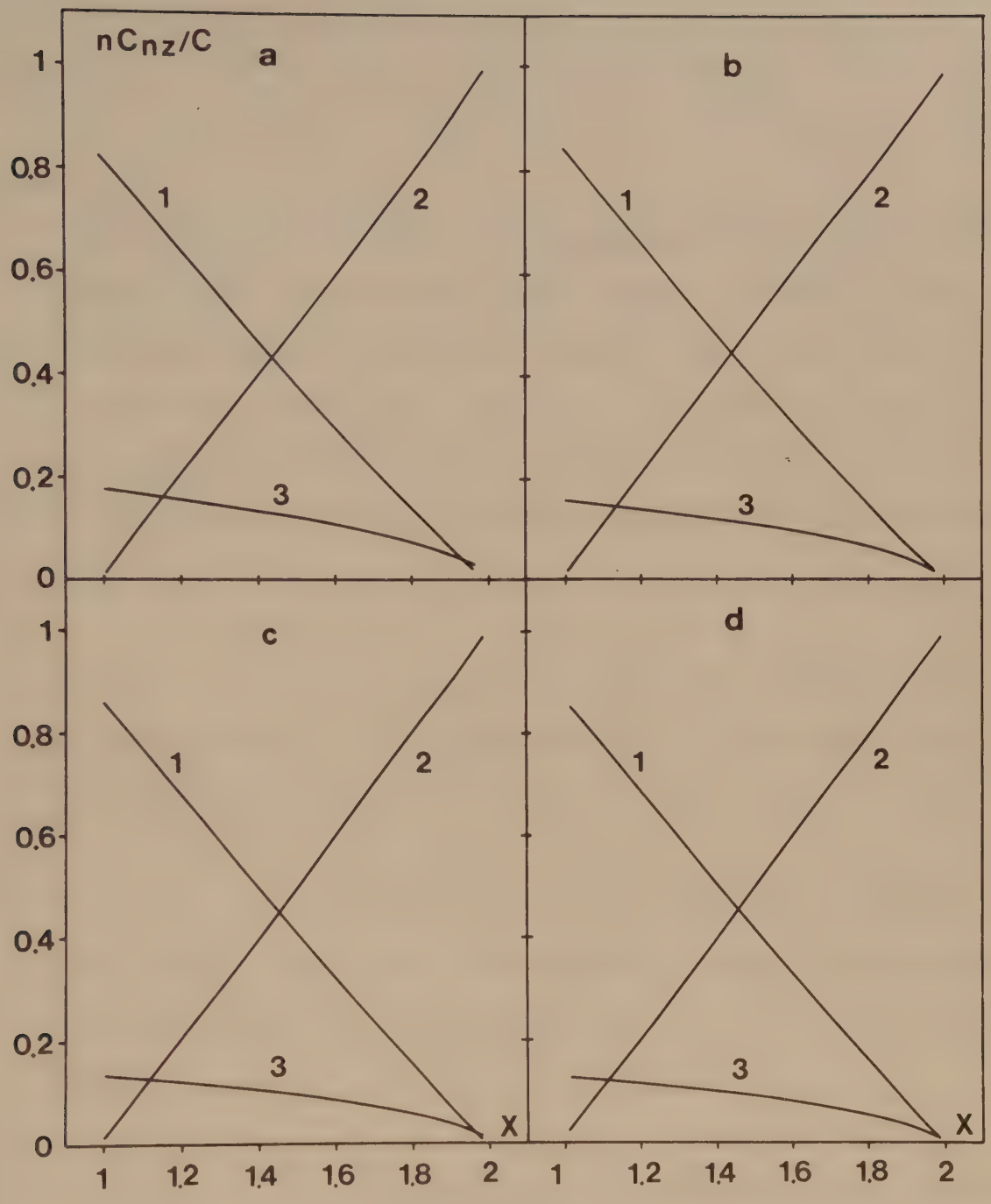


Fig. 11 - Evolution des concentrations relatives des espèces pour C = 0, 2 M en fonction du taux de neutralisation et de la force ionique du milieu.

a : 0, 5 M - b : 1 M - c : 2 M - d : 3 M.

1 : $HCrO_4^-$ - 2 : CrO_4^{2-} - 3 : $Cr_2O_7^{2-}$.

C'est ce que nous montre la figure 12 où la concentration relative de chaque espèce est tracée au taux X = 1,02. L'extrapolation au-delà des limites du domaine de concentrations étudiées nous indique qu'il faudrait atteindre des concentrations inférieures à 5.10^{-5} M en Cr pour que la proportion du dimère devienne négligeable (inférieure à 1%).

Nous remarquons également qu'à de telles concentrations l'ion monomère $HCrO_4^-$ est toujours dissocié en chromate (environ 2%).

Par contre, à la concentration maximale compatible avec la condition du milieu $[Cr]=[Na^+]$, nous pouvons considérer que les espèces monomères sont en quantité négligeable .

Les figures 13 et 14 résument les conclusions de l'influence de la force ionique sur les équilibres de dissociation et de condensation de l'ion $HCrO_4^-$ en solution aqueuse.

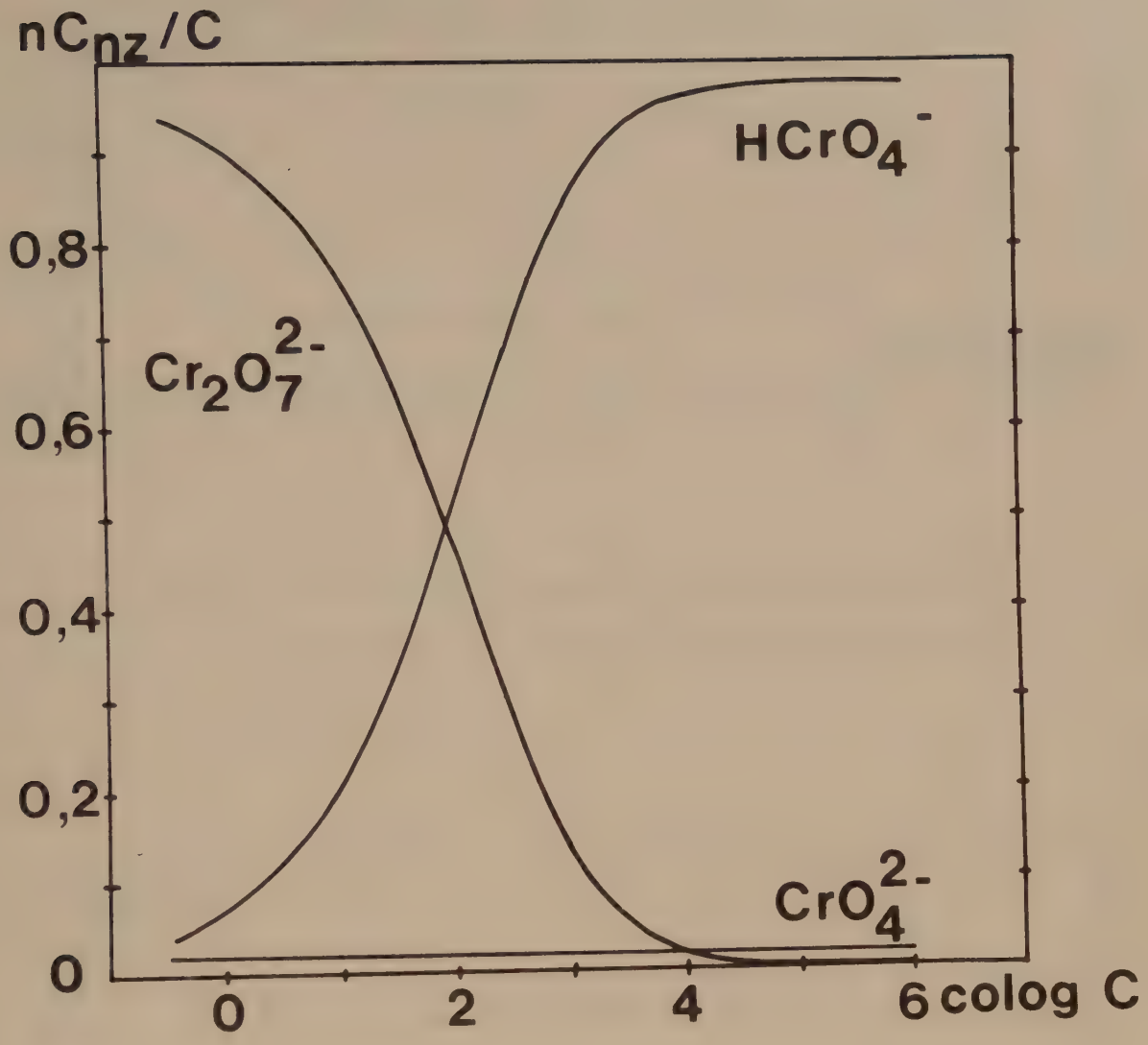


Fig. 12 - Variation des concentrations relatives des espèces en fonction de la dilution en milieu $Na^{+}(ClO_4^{-})$ 1 M.

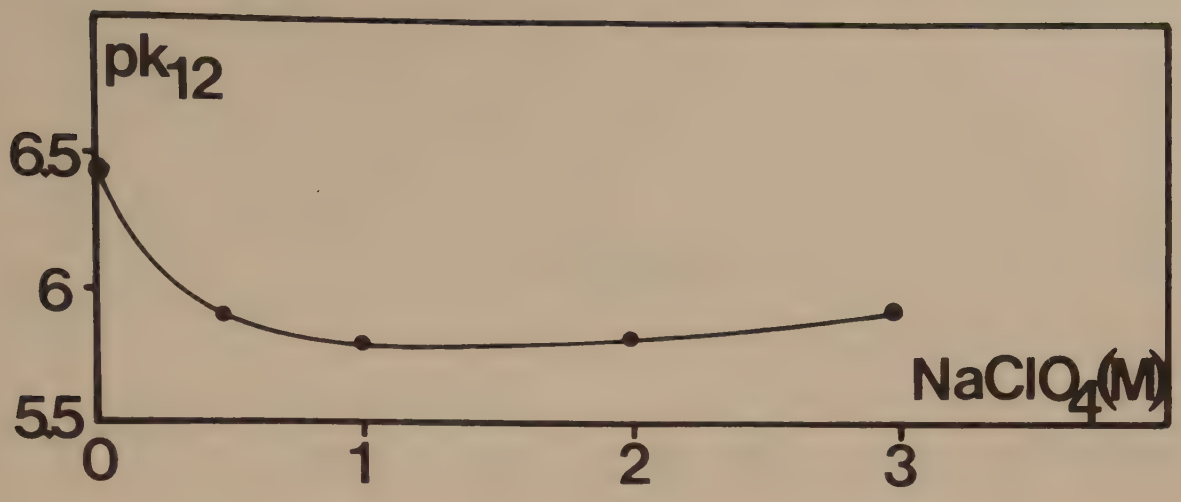


Fig. 13 - Variation de la constante k_{12} relative à l'équilibre de dissociation de $HCrO_4^-$ en fonction de la force ionique du milieu.

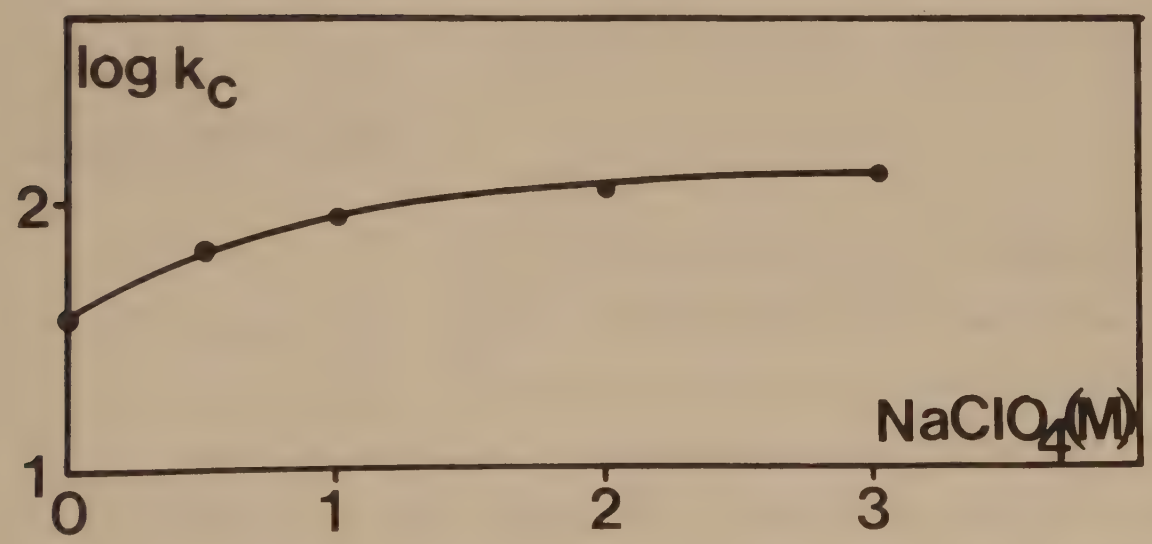


Fig. 14 - Variation de la constante de condensation de $HCrO_4^-$ en fonction de la force ionique du milieu.

- CHAPITRE II -

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA DISSOCIATION ET LA CONDENSATION DE L'ION HYDROGENOCHROMATE EN MILIEU $Na^+(ClO_4^-)$ 3M .

II.1.- INTRODUCTION.

Deux techniques ont été utilisées jusqu'à présent pour étudier l'influence de la température sur les équilibres de dissociation et/ou de condensation de l'ion hydrogénochromate : la spectrophotométrie et la calorimétrie. L'utilisation de la spectrophotométrie a permis à DAVIES et PRUE [7] (à 20° et à 25°C), et à LINGE et JONES [14] (entre 15°C et 45°C), de montrer que la condensation de $HCrO_4^-$ diminue lorsque la température croît , les mesures étant faites à force ionique nulle.

HEPLER [39] établit également, à force ionique nulle, par calorimétrie, que la réaction de condensation de $HCrO_4^-$ est exothermique et calcule les différentes grandeurs thermodynamiques relatives à cet équilibre.

Nous nous sommes donc proposé de reprendre cette étude par potentiométrie et de l'étendre à la dissociation de l'ion hydrogénochromate, dans un domaine de températures comprises entre 5°C et 65°C [53].

Plus récemment, ARNEK et JOHANSSON [34] en milieu $Na^+(ClO_4^-)$ 3M, ASCANIO et BRITO [35] en milieu KCl 3M ont calculé les grandeurs thermodynamiques (enthalpies, enthalpie libre et entropie) relatives à ces équilibres, par calorimétrie. Les résultats qu'ils obtiennent sont parfois contradictoires.

II.2.- MODIFICATIONS APPORTEES A L'APPAREILLAGE.

Il est nécessaire de modifier l'appareillage habituel pour réaliser des dilutions à des températures différentes de 25°C. En effet, à 25°C, toutes nos mesures sont faites dans une enceinte thermorégulée à $\pm$ 0,2°C.

Pour éviter de perturber l'étalonnage des seringues de 40 mm de diamètre utilisées pour effectuer les dilutions, et surtout d'occasionner des fuites sous l'effet de la température (coefficients de dilatation en téflon et du verre différents), nous avons été obligé de maintenir l'appareillage de dilution à (25±0,2)°C. Il en a été de même pour l'électrode au calomel (électrode de référence).

Les expériences ont donc été réalisées dans un bain thermorégulé porté à la température de 5°C(eau), 45°C et 65°C (glycol), les mesures à 25°C ayant été faites directement dans l'enceinte thermorégulée.

La perturbation apportée par la différence de température reste localisée dans le siphon rempli d'une solution de NaCl saturé à 25°C (fig. 15).

D'autres précautions doivent être également prises. Les solutions sont soigneusement dégazées; les tubulures du vase de mesure doivent être soigneusement bouchées afin d'éviter toute évaporation, le vase de mesure étant lui-même presque complètement immergé pour diminuer la condensation de vapeurs sur ses parois. De plus, pour éviter que la solution aspirée n'arrive dans la

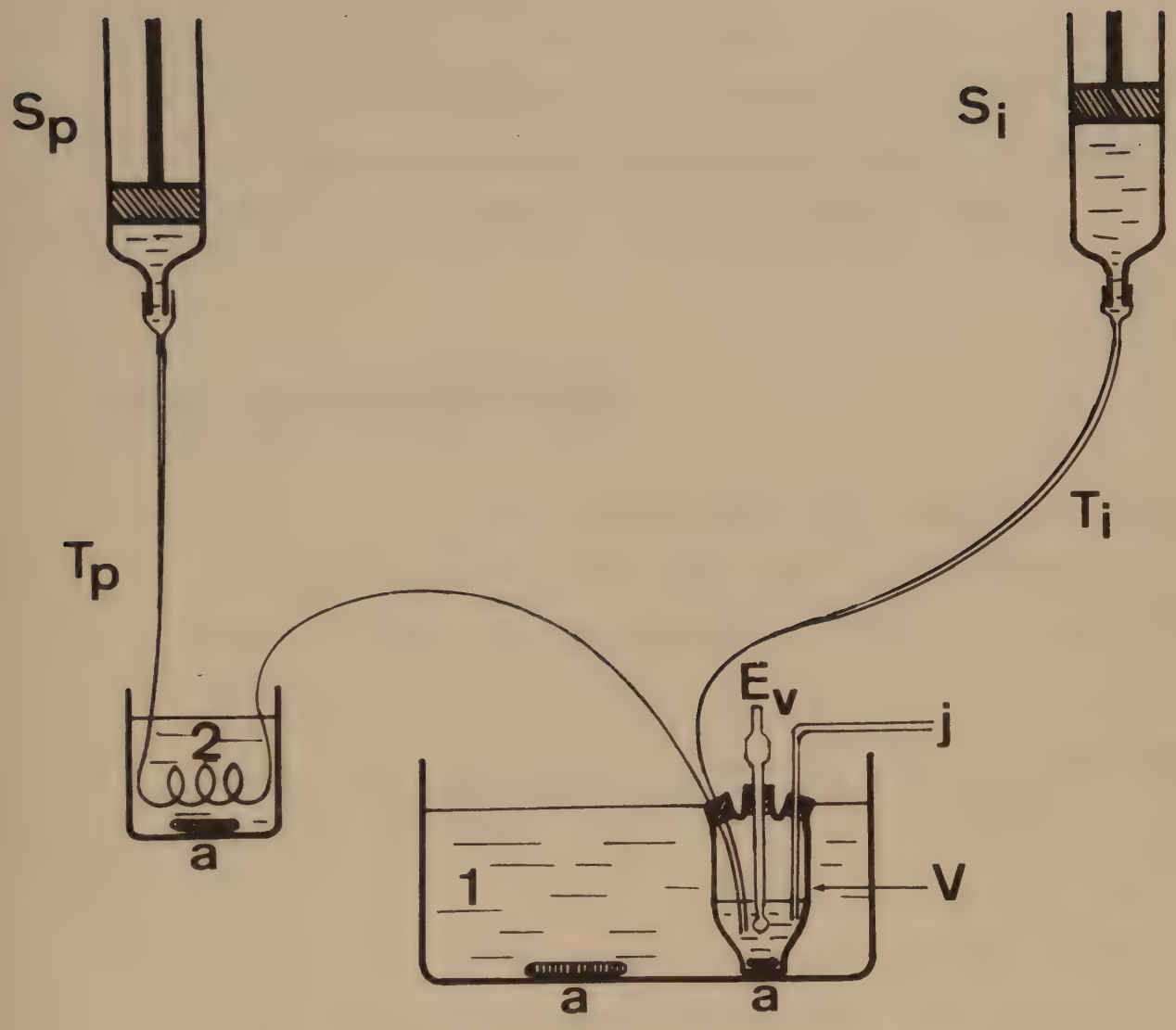


Fig. 15 - Schéma du montage de dilution

1 - bain thermorégulé à ± 0,1°C.
2 - bain à 25°C ± 0,1°C.
a - barreaux aimantés.
E_v - électrode de verre.
j - pont de jonction.
S_i, S_p - seringues d'injection, de pompage.
T_i, T_p - effilés de polythène.
V - vase de mesure.

"seringue de pompage" à une température supérieure à 25°C, le tube de polythène, suffisamment long, est plongé en grande partie dans de l'eau maintenue à 25°C.

II.3.- PRINCIPE DES MESURES.

Les concentrations des ions hydrogène en solution aqueuse à 5°C, 25°C, 45°C, 65°C en milieu $Na^+(ClO_4^-)$3M, sont déterminées à l'aide de la pile réversible avec jonction suivante :

Electrode de verre	Solution à étudier à t°C	Solution de NaCl saturée à 25°C	Solution saturée de KCl + Hg_2Cl_2 à 25°C	Hg

L'électrode de verre utilisée est une électrode Philips type GA 110/02 à 25°C, 45°C et 65°C et une électrode Beckman type 39-099E3 à 5°C.

II.4.- ETALONNAGE.

La méthode d'étalonnage décrite au paragraphe I.2.6. est également valable à chaque température étudiée, le "solvant" étant traité comme précédemment.

Nous avons pu vérifier à chaque température la relation $\frac{\Delta E}{\Delta ph} = -\frac{2,3\ RT}{F}$, ce rapport ayant les valeurs 55,2; 63,1 et 67,1 mV/unité ph pour 5°C, 45°C et 65°C.

Nous n'avons pratiquement pas observé de variations dans l'étalonnage des électrodes au cours des expériences de dilution.

Remarque : Les mêmes opérations de dilution ont été réalisées à l'aide d'une électrode à hydrogène. Ceci nous a permis de vérifier le bon comportement des électrodes de verre utilisées.

Les différents états d'équilibre sont atteints au bout de dix à quinze minutes suivant la température . Pour éviter l'action du dioxyde de carbone sur les équilibres aux faibles concentrations, les mesures sont faites sous atmosphère d'azote U.

La reproductibilité des mesures a été vérifiée par l'emploi d'électrodes différentes.

Des résultats obtenus, il ressort que l'erreur sur la mesure du ph, compte tenu des erreurs dues aux dilutions est de ± 0,02 unité ph, l'erreur expérimentale sur le taux étant estimé à 0,01 comme précédemment.

II.5.- RESULTATS.

II.5.1.- Détermination du pk_i de la solution aqueuse de perchlorate de sodium 3M aux différentes températures.

La méthode utilisée a été précédemment décrite (paragraphe I.4.1.). Nous avons noté que les parties rectilignes des courbes $E_m = f(ph)$ ont des pentes assez voisines des pentes théoriques alors qu'en zone basique, l'écart est plus sensible (cf. Tableaux 8 et 9). Les valeurs des pk_i que nous avons obtenues sont rassemblées dans le Tableau 10. La figure 16 montre les variations du pk_i du solvant eau-$Na^+(ClO_4^-)$ 3M en fonction de la température, comparées à celles de l'eau pure [101].

Dans les deux cas, l'élévation de température favorise l'équilibre :

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (23)$$

TABLEAU 8

Variations de la fem mesurée au cours de la dilution d'une solution d'acide perchlorique et de soude, en milieu $Na^+(ClO_4^-)$ 3M à 65°C.
(Electrode de verre - Electrode à hydrogène)

ZONE ACIDE				ZONE BASIQUE			
C mol/l	ph	EV_m	EH_m	C mol/l	poh	EV_m	EH_m
$9,82.10^{-2}$	1,01	427,0	-272,3	0,108	0,97	-314,2	-1004,0
$7,14.10^{-2}$	1,15	417,1	-283,5	$7,82.10^{-2}$	1,11	-305,8	-995,1
$5,19.10^{-2}$	1,28	407,8	-291,8	5,73 -	1,24	-296,0	-987,3
3,77 -	1,42	398,3	-303,7	4,20 -	1,38	-287,3	-978,7
2,74 -	1,56	389,0	-310,4	3,07 -	1,51	-277,9	-969,0
1,99 -	1,69	378,8	-321,0	2,18 -	1,66	-268,1	-958,4
1,44 -	1,84	370,2	-330,7	1,62 -	1,79	-258,6	-949,8
1,05 -	1,98	361,7	-339,1	1,17 -	1,93	-249,0	-940,2
$7,65.10^{-3}$	2,12	358,9	-348,9	$8,52.10^{-3}$	2,07	-240,5	-930,3
5,56 -	2,26	351,0	-358,2	$6,28.10^{-3}$	2,20	-230,7	-920,8
4,04 -	2,39	341,4	-368,0	4,91 -	2,31	-220,2	-910,7
2,94 -	2,53	332,1	-377,3	3,47 -	2,46	-210,4	-900,5
2,14 -	2,67	322,8	-386,5	2,34 -	2,63	-200,6	-890,4
1,55 -	2,81	314,0	-396,8	1,70 -	2,77	-191,0	-881,1
1,13 -	2,95	303,2	-405,0	1,25 -	2,90	-182,3	-871,4
$8,24.10^{-4}$	3,08	294,0	-414,3	$9,02.10^{-4}$	3,04	-170,1	-864,5
5,97 -	3,22	270,5	-426,7	6,28 -	3,20	-159,6	-855,0

- TABLEAU 9 -

Valeurs des pentes (en mV par unité ph ou poh) des parties rectilignes des graphes Em = f(ph) et Em = f(poh) en fonction de la température en milieu $Na^+(ClO_4^-)$ = 3M.

t°C	5	25	45	65
zone acide	55,5	59,7	63,4	67,6
zone basique	54,5	58,2	62,6	67,0

- TABLEAU 10 -

Valeurs du pk_i du solvant en fonction de la température .

t°C	5	25	45	65
pk_i en milieu $[Na^+]$=3M	14,94 ±0,04	14,20 ±0,04	13,55 ±0,04	13,01 ±0,04
pk_i [93] eau pure	14,734	13,996	13,396	12,910

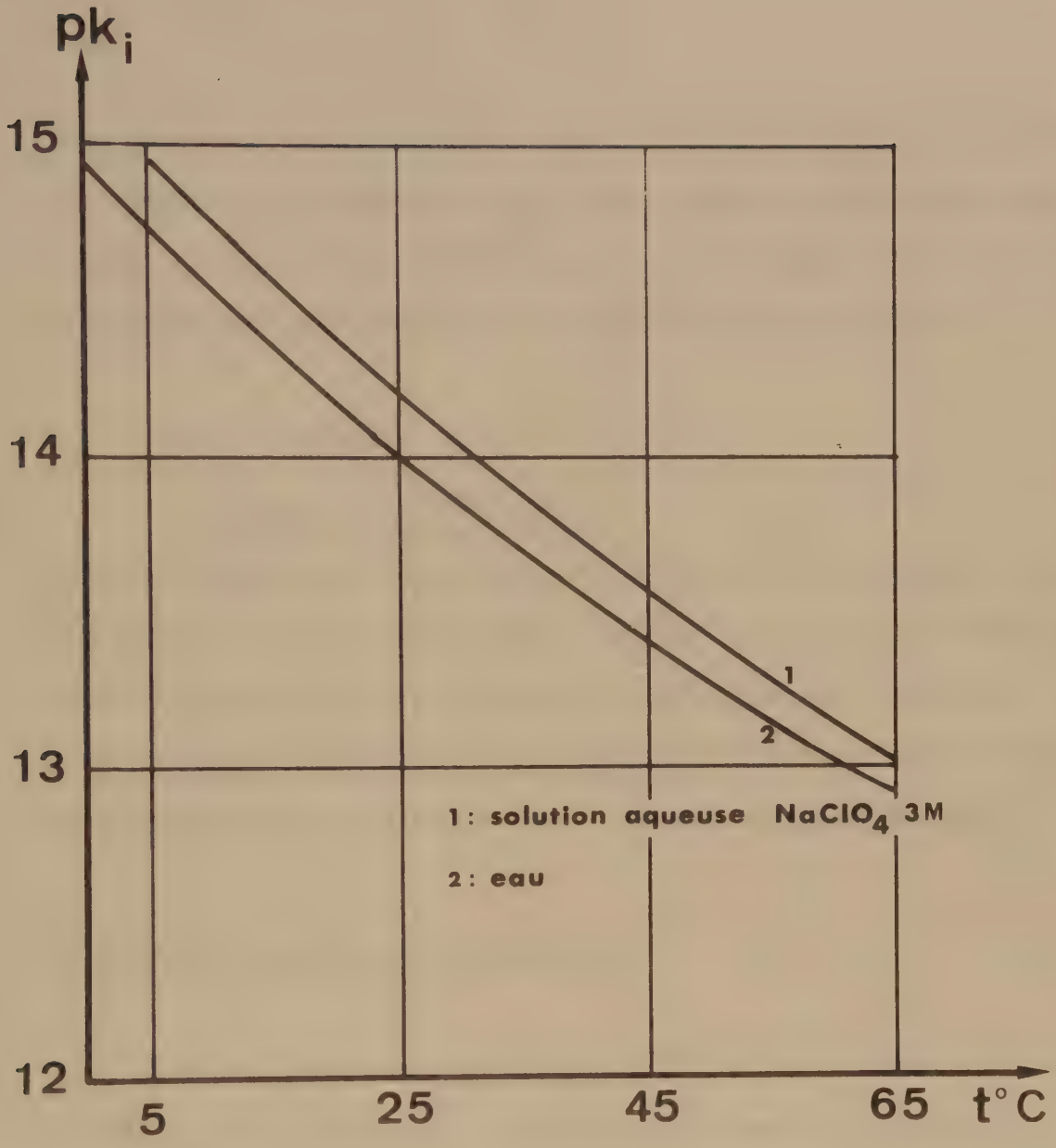


Fig. 16 - Influence de la température sur le produit ionique du solvant.

Nous pouvons, en supposant que les coefficients d'activité des espèces présentes en solution sont sensiblement constantes et que ΔH ne varie pas avec la température, calculer la variation d'enthalpie relative à cet équilibre.

Nous obtenons :

$$\underline{\Delta H^{\circ}_{298K} = 14,2 \text{ kcal/mol}}$$

valeur légèrement supérieure à celle de la variation d'enthalpie obtenue dans l'eau (ΔH°= 54,6kJ/mol [102]). Cette différence correspond à la chaleur de dissolution de $NaClO_4$ que nous trouvons égale à : 0,70 kcal(dissolution de 3 moles de $NaClO_4$ par litre de solution - réaction endothermique).

II.5.2.- Réseaux expérimentaux.

Comme précédemment, les réseaux de courbes de titrage $ph=f(x)_C$ sont obtenus à partir des réseaux de dilution $ph=f(C)_x$.

L'observation de ces réseaux de dilution montre que les effets de la variation de la température ne se font sentir que sur les concentrations les plus faibles. En outre, dans le domaine de concentrations comprises entre 0,2 mol/l

et 8.10^{-3} mol/l, les graphes ph = f(log C) sont pratiquement des droites dont la pente, voisine de 0,4 unité ph/unité log C à 5°C, décroît lorsque la température augmente (cf. Tableau 11) .

- TABLEAU 11 -

Valeurs des pentes (unité ph/unité log C) des graphes $ph=f(\log C)_x$ pour $8.10^{-3} \leqslant c \leqslant 0,2$ mol/l.

5°C	25°C	45°C	65°C
0,401	0,399	0,340	0,311

L'étude qualitative des réseaux de titrage $ph=f(x)_C$ (fig.17) montre l'existence d'un point isohydrique dont le taux x_i est indépendant de la température ($x_i \simeq 1,01 \pm 0,005$). A priori, nous pouvons penser que l'élévation de la température n'a aucune influence sur la nature des espèces en solution.

Nous remarquons d'autre part que l'écart entre les courbes diminue lorsque la température augmente, eeci résultant d'une translation des courbes "les plus diluées" vers les courbes "les plus concentrées".

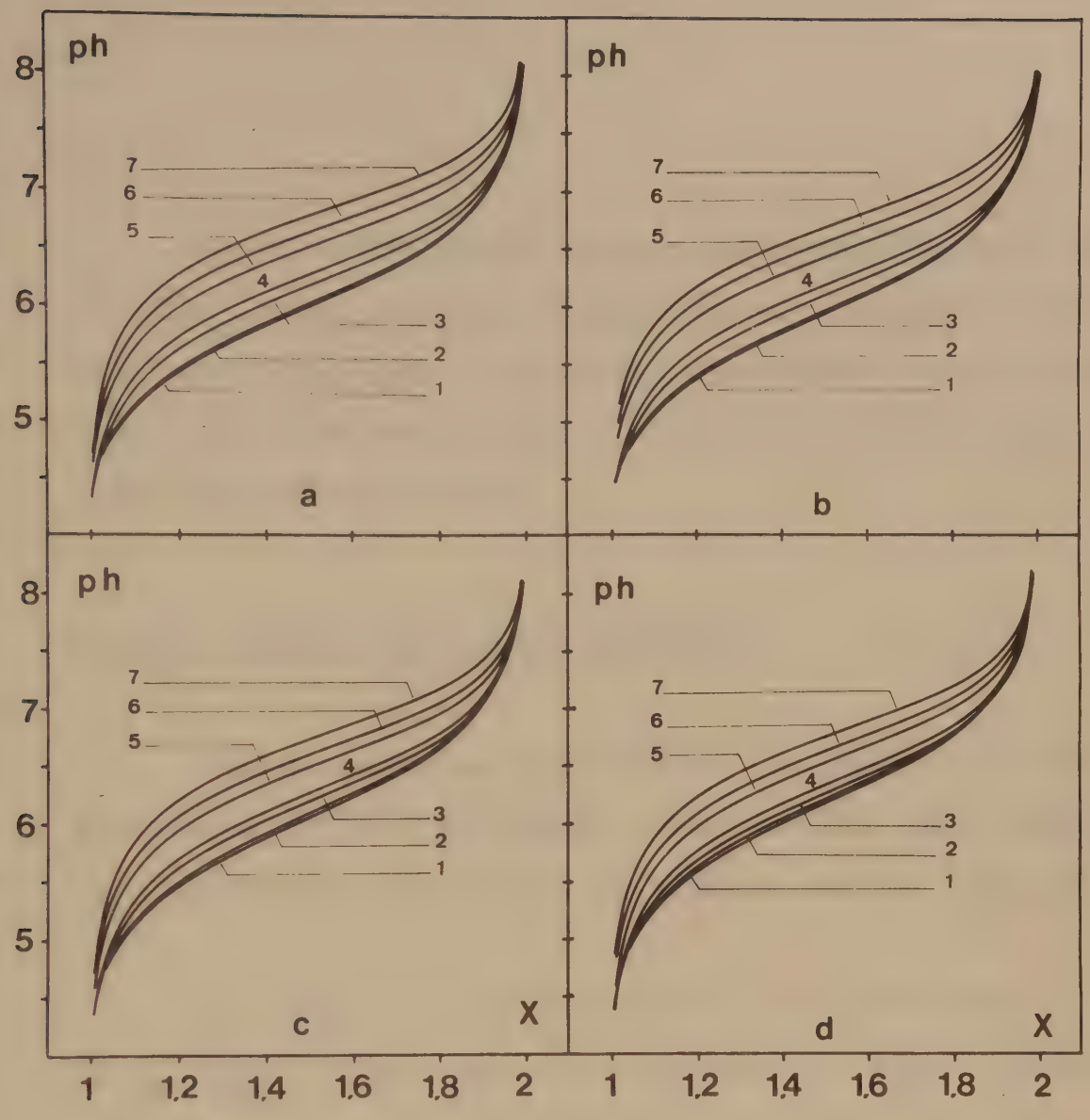


Fig. 17 - Réseaux de courbes de neutralisation ph = $f(x)_C$ en milieu $Na^+(ClO_4^-)$ 3 M.

a : 5°C b : 25°C c : 45°C d : 65°C

Concentrations analytiques en Cr(VI) :

Voir légende de la Fig. 9.

Ces constatations, resserrement des courbes du réseau ph $=f(x)_C$ ainsi que leur déplacement plus ou moins marqué vers les ph basiques, pourraient s'expliquer par une diminution simultanée de la condensation et de la dissociation de l'ion hydrogénochromate.

II.5.3.- Interprétation des résultats.

Des observations précédentes , il ressort que les équilibres (9) et (10) seront seuls utilisés pour interpréter les réseaux des courbes de titrage ph$=f(x)_C$ (fig.17).

Les valeurs initiales données aux constantes k_{12} et k_c seront prises égales ou voisines de celles obtenues à 25°C en milieu $Na^+(ClO_4^-)$3M. Le calcul des paramètres ne nécessite pas plus de deux itérations. Les valeurs finales des constantes sont rassemblées dans le Tableau 12.

- TABLEAU 12 -

Valeurs des constantes k_{12} et k_c obtenues à 5°C, 25°C, 45°C et 65°C en milieu $Na^+(ClO_4^-)$ 3M.

t°C	5	25	45	65
$k_{12} \cdot 10^{-7}$	10,85 ± 0,11	11,5 ± 0,12	8,28 ± 0,07	6,60 ± 0,06
k_c	179,5 ± 5,1	135,6 ± 3,6	77,3 ± 2,2	47,8 ± 1,6
écart-type $s \cdot 10^{-3}$	4,5	4,5	4,5	5,0

L'utilisation d'une table traçante (CALCOMP) permet de représenter l'écart réduit $\overline{\Delta x}$ en fonction du taux de neutralisation (fig.18) ainsi que les écarts Δx existants entre les points expérimentaux et les points calculés.

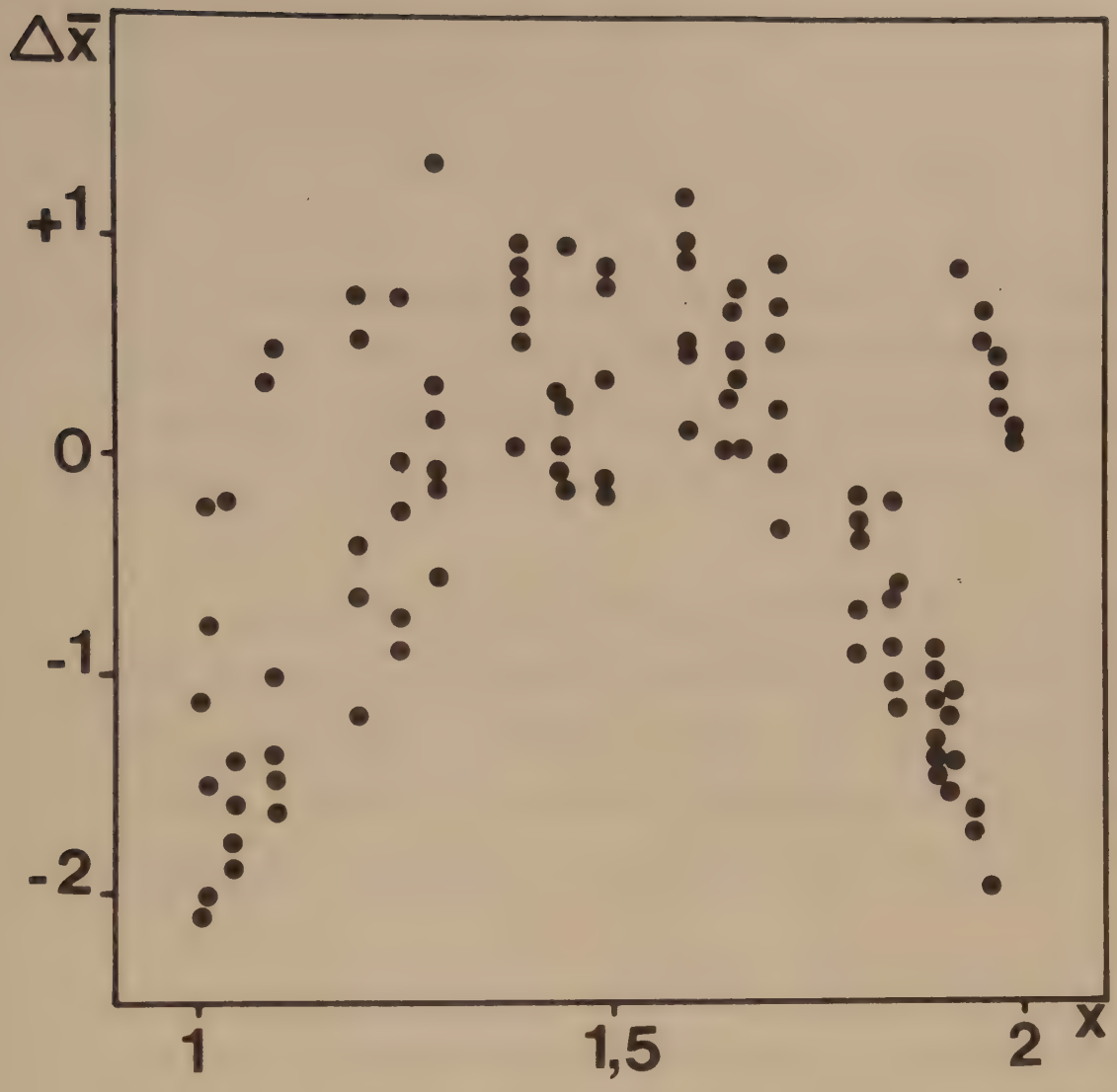


Fig. 18 - Variation de l'écart réduit $\Delta \bar{x}$ en fonction du taux de neutralisation x pour l'ensemble du réseau à 5°C, en milieu $Na^{+}(ClO_4^{-})$ 3 M.

Ces résultats, ainsi qu'un test sur l'alternance des signes des résidus montre que les résultats ne sont pas aléatoires. Sans remettre en cause le modèle mathématique choisi, il est bon néanmoins de faire quelques remarques.

Les écarts Δx et $\Delta \bar{x}$ sont d'autant plus importants que les points se trouvent plus près du taux 1 et du taux 2. Si nous étudions le modèle choisi dans le domaine des taux compris entre 1,15 et 1,80, nous observons que le caractère aléatoire des écarts et des signes des résidus est respecté.

Des expériences parallèles nous ont permis de montrer qu'une erreur de 0,01 sur le taux , pouvait entraîner, sur le ph, des erreurs variant de 0,03 à 0,7 unité ph pour des taux de préparation inférieurs à 1,15 ou supérieurs à 1,80. Pour remédier aux erreurs que ces différences peuvent amener dans le calcul des constantes, il faudrait pouvoir, par une étude séparée et dans chaque cas, établir une loi de variation des erreurs sur le ph en fonction de x ou mieux encore, connaître les erreurs sur x et ph propres à chaque point.

II.5.4.- Influence du taux et de la concentration sur la composition de la solution. Effet de la température.

Les constantes des équilibres (9) et (10) étant connues, il est possible, en utilisant les équations (15) et (16) de calculer la composition de la solution pour une concentration C et un taux x donnés.

La figure 19 représente les variations, à 45°C, de la concentration relative des espèces nC_{nz}/C en fonction de x, la concentration étant égale à 5.10^{-4}, 5.10^{-3}, 5.10^{-2} et 0,2 mol/l . Nous constatons que la concentration relative de l'espèce C_{12} (CrO_4^{2-})est pratiquement indépendante de la concentration analytique.

D'autre part, au fur et à mesure que C augmente, les proportions de l'espèce dimère croît aux dépens de l'espèce monomère $HCrO_4^-$.

L'effet de l'élévation de température est visible sur la figure 20 où nous avons représenté nC_{nz}/C en fonction de x pour c = 0,2 mol/l à 5, 25, 45 et 65°C et sur la figure 21 qui montre l'évolution des concentrations relatives des espèces en fonction de la dilution à X = 1,02 et pour les deux températures extrêmes, 5 et 65°C (cf. également le Tableau 13).

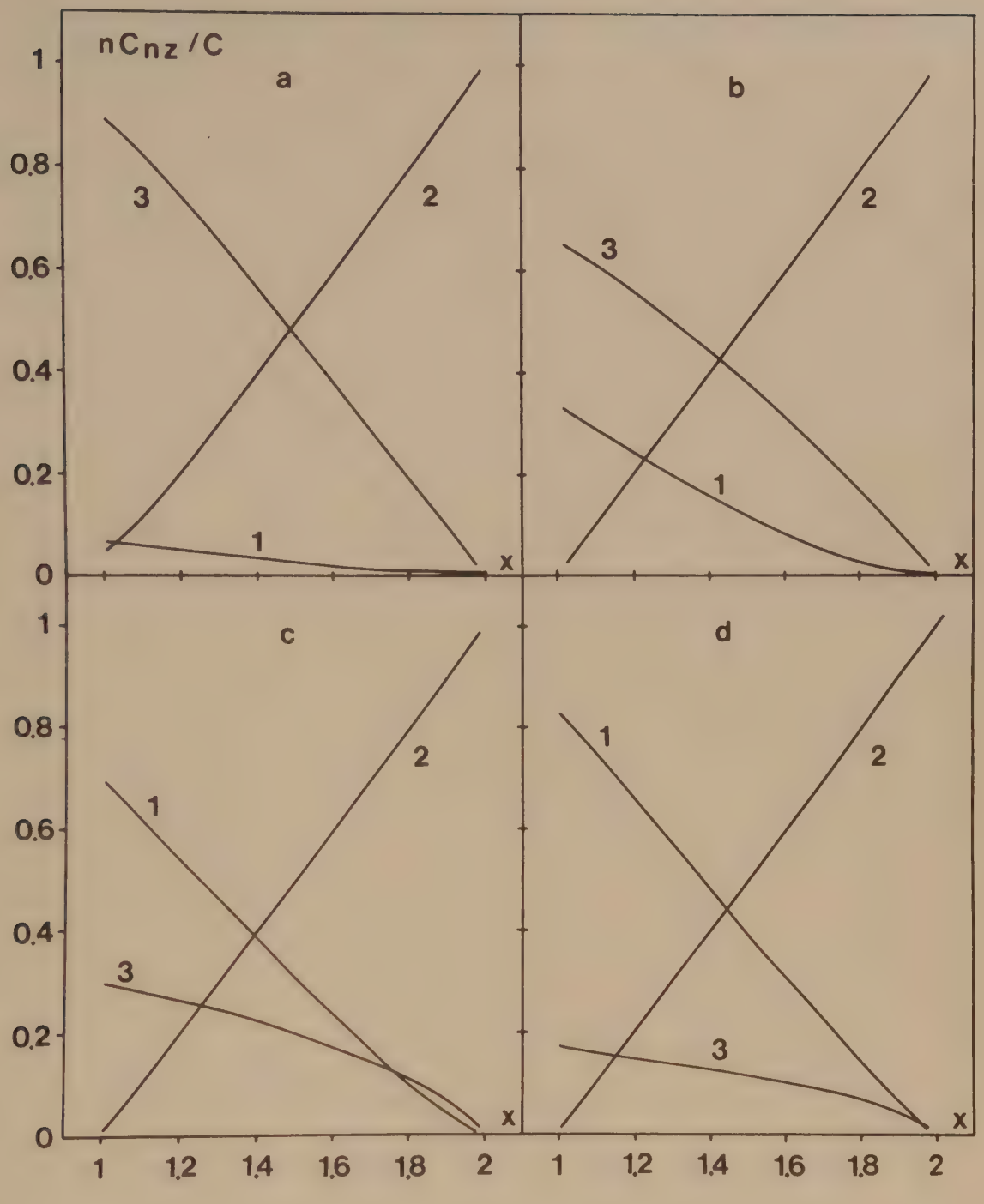


Fig. 19 - Variation des concentrations relatives des espèces en fonction du taux de neutralisation.

Effet de la dilution à 45°C.

Concentrations analytiques :

a - 5.10^{-4} M b - 5.10^{-3} M c - 5.10^{-2} M

d - 0,1 M.

1 = $HCrO_4^-$ 2 = CrO_4^{2-} 3 = $Cr_2O_7^{2-}$

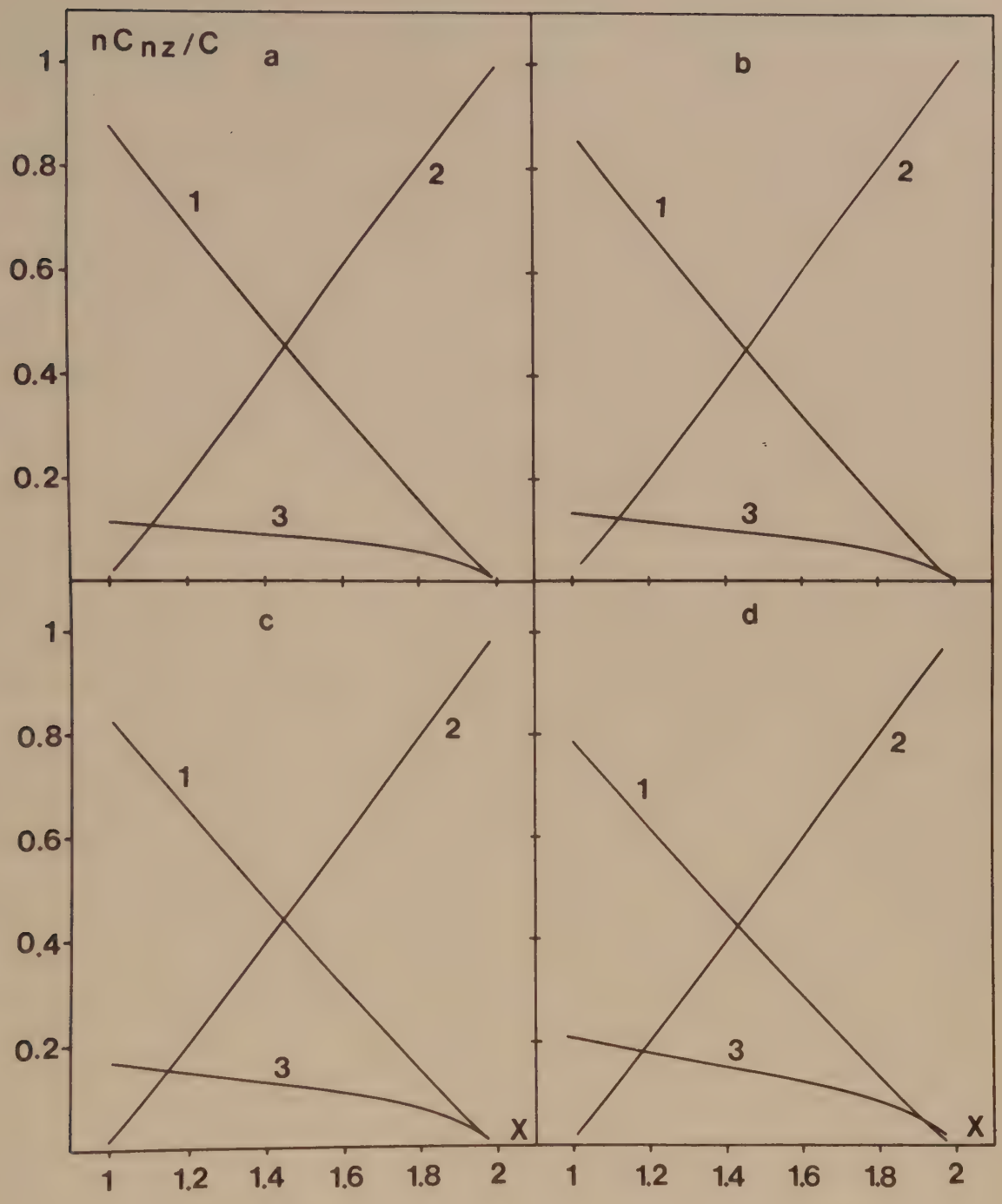


Fig. 20 - Evolution des concentrations relatives des espèces en fonction du taux de neutralisation.

Influence de la température. Concentration analytique : 0, 2M

a : 5°C b : 25°C c : 45°C d : 65°C

1 = $HCrO_4^-$ 2 = CrO_4^{2-} 3 = $Cr_2O_7^{2-}$

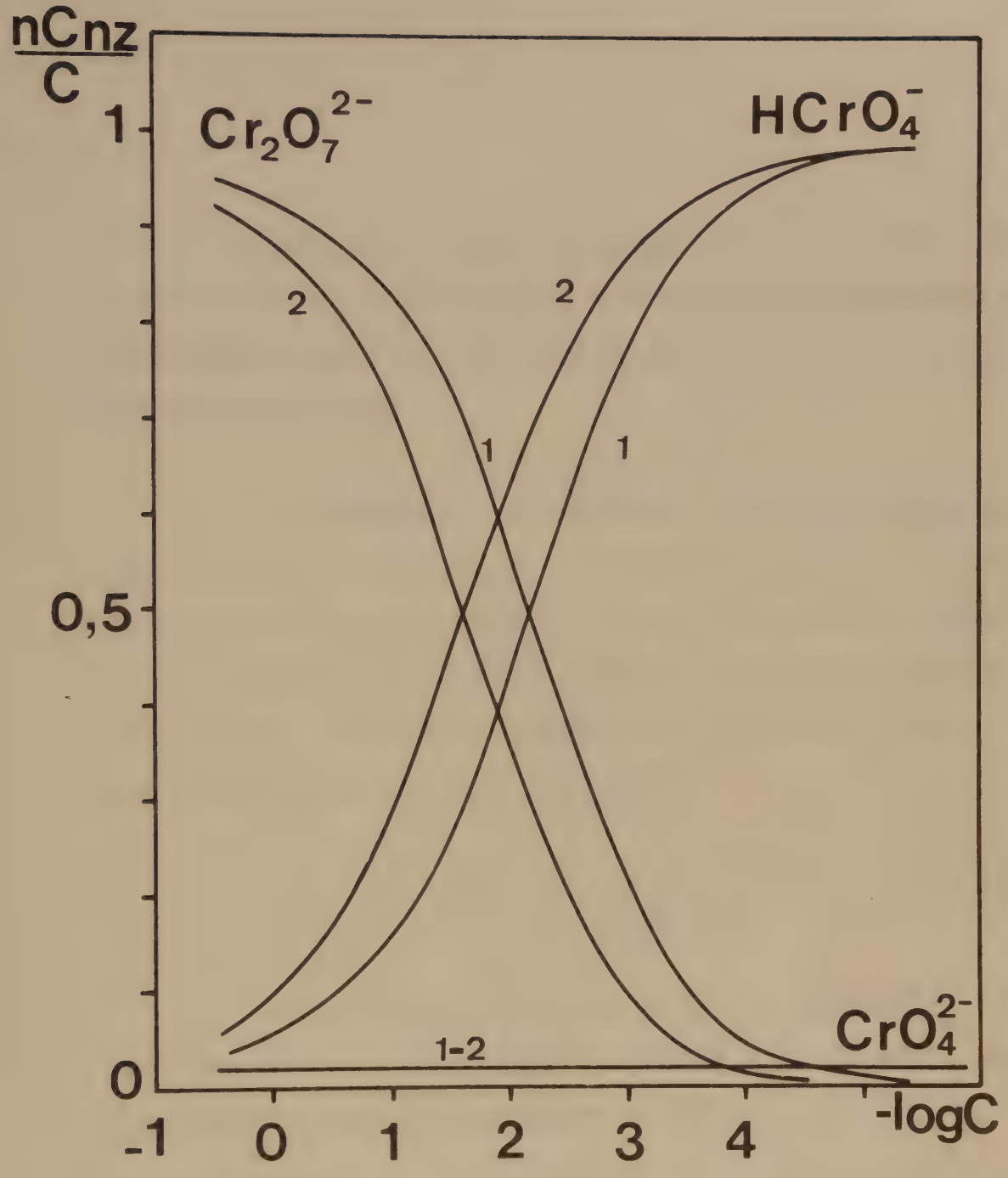


Fig. 21 - Effet de la dilution au taux x = 1, 01.

1 : 5°C 2 : 65°C

II.5.5. - Détermination de la variation d'enthalpie ($\Delta H°$), d'enthalpie libre ($\Delta G°$) et d'entropie ($\Delta S°$) relatives aux équilibres de condensation et de dissociation de l'ion hydrogénochromate.

En négligeant, en première approximation, les variations des coefficients d'activité des espèces présentes en solution et en supposant que les variations d'enthalpie de condensation et de dissociation (relatives aux équilibres (9) et (10))sont indépendantes de T, nous pouvons appliquer la relation de VANT'HOFF :

$$\Delta H = 2,3R \frac{\Delta \log k}{\Delta \left(-\frac{1}{T}\right)} \quad . \qquad (24)$$

En réalité, comme l'indique la figure 22, cette relation ne peut s'appliquer qu'entre 25°C et 65°C. Nous obtenons les valeurs suivantes à 298 K :

Condensation : $\Delta H° = (-21,5 \pm 0,7)$ kJ/mol.

Dissociation : $\Delta H° = (-9,7 \pm 3,2)$ kJ/mol.

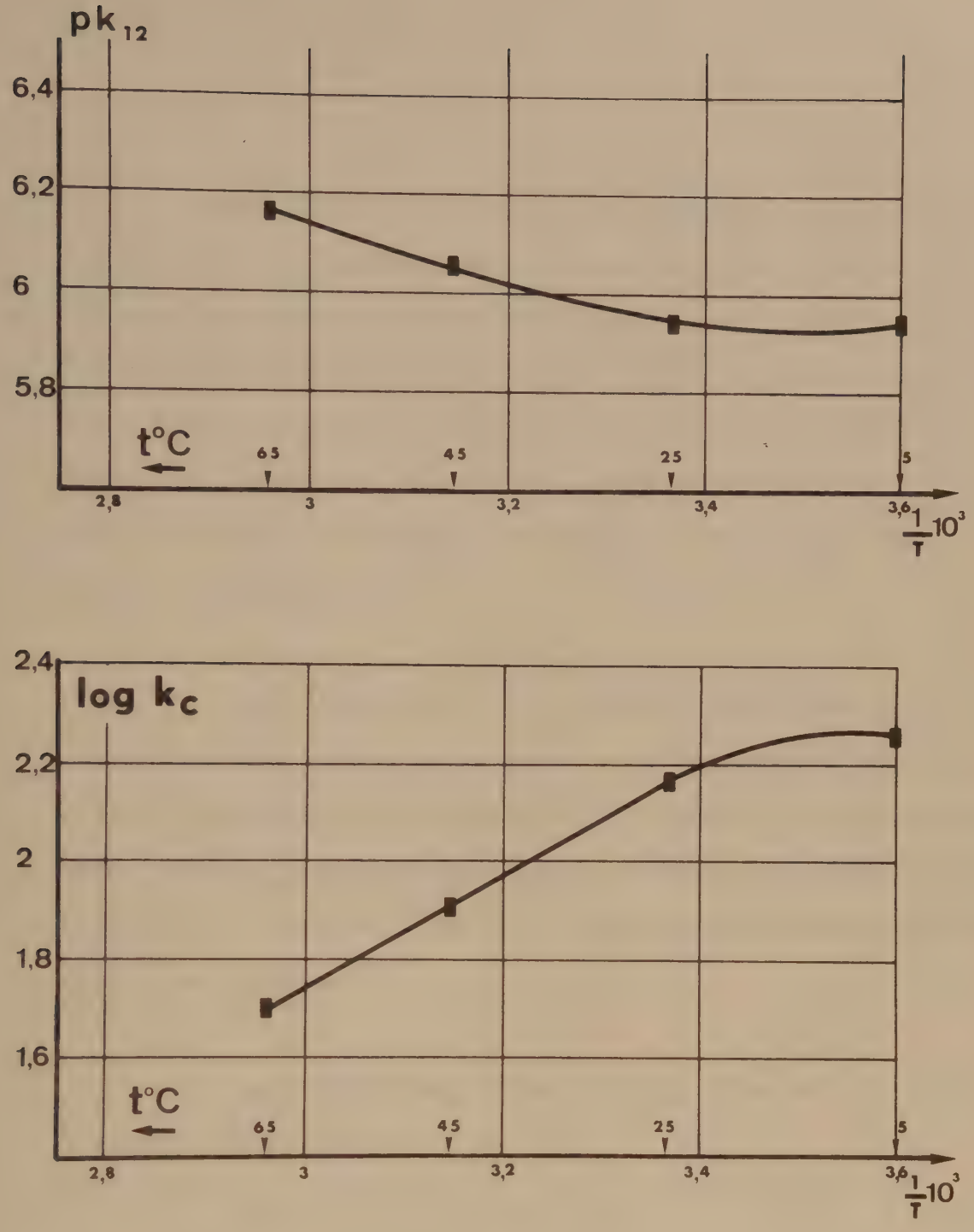


Fig. 22 - Evolution des constantes d'équilibre en fonction de la température.

En ce qui concerne la variation d'enthalpie de l'équilibre de condensation, la valeur que nous avons obtenue est du même ordre de grandeur que celle donnée à force ionique nulle par HEPLER [(-19,7 ± 1,3) kJ/mol] [33] et par LINGE ET JONES [(- 20 ± 2) kJ/mol][14], par ARNEK et JOHANSSON en milieu $Na^+(ClO_4^-)$3M [(-20,3 ± 0,5) kJ/mol] [34], par ASCANIO et BRITO en milieu KCl 3M (-18,9 kJ/mol)[35].

La valeur de la variation d'enthalpie que nous avons trouvée pour l'équilibre de dissociation est plus grande que celles obtenues par les auteurs cités précédemment : (-2,2 ± 1,5) kJ/mol [33], (-4,5 ± 0,4)kJ/mol[34], (+2,5 ± 0,2) kJ/mol[35]. Nous noterons les écarts existant entre ces valeurs.

Les variations d'enthalpie libre $\Delta G°$ calculées à partir de la relation :

$$\Delta G°_{(T)} = - RT \log_e k_{(T)} \qquad (25)$$

ont pour valeurs respectives à 298 K :

Condensation :	$\Delta G^{\circ}_{298K} = (-12,1 \pm 0,9)$ kJ/mol .
Dissociation :	$\Delta G^{\circ}_{298K} = (-33,9 \pm 1,8)$ kJ/mol .

Ces valeurs sont pratiquement identiques à celles données par ARNEK et JOHANSSON [34] (-33,6 ± 0,1 et -12,6 ± 0,2) kJ/mol.

De ces valeurs $\Delta H°$ et $\Delta G°$ nous pouvons déduire les variations d'entropie correspondantes puisque :

$$\Delta G^{\circ}_{(T)} = \Delta H^{\circ}_{(T)} - T\,\Delta S^{\circ}_{(T)} \quad . \qquad (26)$$

Nous obtenons :

Condensation :	$\Delta S^{\circ}_{298K} = (-31,0 \pm 2)$ J/mol/K .
Dissociation :	$\Delta S^{\circ}_{298K} = (75 \pm 1)$ J/mol/K .

Compte tenu de ce que nous avons dit précédemment, la valeur de la variation d'entropie relative à la dissociation de $HCrO_4^-$ n'est donné qu'à titre indicatif [33,34,35].

II.6.- CONCLUSION.

L'élévation de la température, en milieu $Na^+(ClO_4^-)$ 3M, s'est manifesté sur les réseaux expérimentaux par un glissement des courbes "les plus diluées" vers "les plus concentrées" en chrome. L'abscisse du point isohydrique étant indépendante de la température, aucune espèce nouvelle n'a dû être introduite.

Les constantes des équilibres de condensation (k_c) et de dissociation (k_{12}) de l'ion hydrogénochromate ont été calculées par régression non linéaire. Nous avons pu ainsi mettre en évidence l'exothermicité de ces deux réactions et calculer les variations d'enthalpie, d'enthalpie libre et d'entropie s'y rattachant.

De plus, si l'on compare nos résultats à ceux trouvés dans la littérature, nous observons que,

si la constante relative à l'équilibre de condensation (k_c) varie avec le milieu (concentration en sel dissous), l'influence de la température sur ce même équilibre est pratiquement nulle.

Au contraire, alors que l'influence du milieu se fait très peu sentir sur l'équilibre de dissociation de $HCr_2O_4^-$, les valeurs données pour $\Delta H°$ sont très différentes, certains auteurs trouvant même la réaction endothermique en milieu KCl 3M.

/ 2ème P A R T I E /

ETUDE EN MILIEU MIXTE

- EAU-ACETONE
- EAU-DIMETHYLSULFOXYDE

EFFETS DE LA COMPOSITION DU SOLVANT

INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE

GENERALITES.

D'après certains auteurs [57,58,115], il serait possible de prévoir les variations de la constante de dissociation d'un acide chargé positivement en fonction du rapport : nombre de moles d'un solvant organique/nombre de moles d'eau. Effectivement, des résultats obtenus dans le cas d'acides organiques, même neutres, en milieu eau-acétone [103 à 106], eau-alcools [107 à 111], eau-dioxanne [57,58], eau-DMSO [112 à 117] semblent confirmer cette théorie.

Les interprétations sont cependant très difficiles et très souvent contradictoires quant aux variations des pk enregistrées.

Les réactions de condensation n'ont par contre jamais été étudiées.

En ce qui nous concerne, nous avons étudié le comportement du système chromique (système inorganique) dans des mélanges eau-solvant organique aprotique à force ionique nulle et également pour un solvant mixte donné,

en fonction de la force ionique.

Le choix du solvant organique nous a été dicté en premier lieu par la technique potentiométrique que nous utilisons (électrode de verre, électrode de référence au calomel)et pour d'autres raisons dont nous avons déjà exposé les principales. Dans un premier temps, nous nous sommes donc intéressé à deux solvants organiques assez peuutilisés sur le plan physico-chimique : l'acétone et le diméthylsulfoxyde.

Avant d'aborder notre étude expérimentale, il est bon de rappeler brièvement quelques généralités concernant surtout les réactions de transfert protonique.

Peu de solvants, en effet, peuvent être considérés comme inertes vis à vis du proton. Dans la très grande majorité des cas, nous pouvons écrire les équilibres suivants entre un acide HA ou HB^+ et un solvant S quelconque :

$$HA + S \rightleftharpoons HS^+ + A^- \qquad (27)$$

et

$$HB^+ + S \rightleftharpoons HS^+ + B \quad . \qquad (28)$$

Il est évident que ces équilibres seront influencés par les propriétés du solvant utilisé, notamment son caractère acido-basique, sa permittivité par rapport au vide, son moment dipolaire, son pouvoir solvatant, etc...

Il est difficile, à priori, de dire laquelle de ces propriétés sera prépondérante. La permittivité par rapport au vide est souvent considérée comme le facteur principal du déplacement de ces équilibres [74]. En effet, le solvant agit sur la liberté relative des ions présents dans la solution à cause de son pouvoir diélectrique. Cette action peut être traduite par la relation :

$$F = \frac{qq'}{\epsilon\, d^2} \qquad (29)$$

q et q' sont les charges respectives des deux ions en présence séparés par la distance d, ϵ est la permittivité du solvant par rapport au vide. La constante k_d correspondant à l'équilibre de dissociation dans le solvant S :

$(A^+B^-)S \rightleftharpoons SA^+ + SB^-$ s'écrit :

$$k_d = \frac{(A^+)(B^-)}{(A^+B^-)} \qquad (30)$$

Cette constante peut être calculée, en fonction de ε, à l'aide de relations établies notamment par BORN [178], BJERRUM et LARSSON [118] , DENISON et RAMSEY [119] et par GILKERSON [120], si l'on connaît la distance minimale d'approche des deux ions constituants la paire d'ions envisagée.

Ces relations sont approximativement vérifiées dans le cas des mélanges eau-alcools [107 à 111], eau-dioxanne [57,58].

Cependant les résultats obtenus ne peuvent être expliqués uniquement par l'effet du pouvoir diélectrique du solvant. Les interactions soluté-soluté doivent intervenir au même titre que les interactions soluté-solvant.

Les équilibres que nous étudions découlent principalement de la coexistence des ions H^+, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} et $HCrO_4^-$. Les forces existant entre ces ions sont loin d'être négligeables, les variations enregistrées sur les pk seront donc plus importantes que dans le cas de molécules neutres ou d'ions portant une seule charge. On montre, par exemple, que dans le cas d'une dissociation du type :

$HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+$, la variation du pk_a est de la forme : $\Delta pk_a = 2\,K'\Delta(1/\varepsilon)$ alors que dans le cas d'une dissociation du type :

$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$ on aurait $\Delta pk_a = K\,\Delta(1/\varepsilon)$, K et K' étant deux termes constants.

Dans beaucoup de cas, cependant, les interactions soluté-solvant peuvent expliquer les réactions envisagées [123].

PARKER [124] a étudié la différence de comportement pouvant exister entre les solvants polaires protiques et aprotiques dans le cas de la formation d'une liaison hydrogène entre les molécules du soluté et celles du solvant. Il indique, en outre, que l'énergie de solvatation de molécules polaires par des solvants aprotiques peut être jusqu'à 50 fois plus importante que celle mise en jeu par des solvants protiques. Quant à l'aptitude à solvater les anions de petite taille, il semblerait que les solvants polaires aprotiques sont de loin les plus solvatants.

Rappelons également, que les propriétés acido-basiques du solvant utilisé ont une grande influence

sur les équilibres étudiés. Sans revenir sur la détermination de l'échelle d'acidité d'un solvant, nous noterons les limites imposées à cette échelle du côté acide, si le solvant est basique (ou protophilique), du côté basique, s'il est acide (ou protogénique). Dans le cas d'un solvant ampholyte (ou amphiprotique) comme l'eau, l'échelle d'acidité sera limitée à la fois du côté acide et du côté basique. Le produit ionique détermine l'étendue de cette échelle. Remarquons que l'utilisation de l'eau dans les mélanges est, en plus des raisons déjà citées, justifié par son emploi habituel comme solvant de référence.

Ces quelques généralités aideront à mieux faire comprendre notre choix. Miscibles à l'eau en toutes proportions, aprotiques, polaires, de permittivités par rapport au vide et de moments dipolaires assez élevés, tout en étant éloignés l'un de l'autre, acétone et diméthylsulfoxyde, nous donneront des résultats plus facilement comparables.

- CHAPITRE I -

SOLUBILITES, A 25°C, DU CHROMATE ET DU DICHROMATE DE SODIUM DANS LES MELANGES EAU-ACETONE-PERCHLORATE DE SODIUM ET EAU-DIMETHYLSULFOXYDE (DMSO)-PERCHLORATE DE SODIUM.

I.1.- INTRODUCTION.

Les équilibres de dissociation et de condensation de l'ion hydrogénochromate, s'ils ont été très étudiés en milieu aqueux, salin ou non, n'ont pas été abordés dans les milieux hydroorganiques ou non aqueux.

Avant de passer à l'étude potentiométrique dans les milieux eau-acétone et eau-DMSO avec ou sans perchlorate de sodium, il a été nécessaire d'établir les diagrammes de solubilité des sels de taux 1 et 2

dans les milieux mixtes envisagés. Remarquons que dans l'acétone ou le DMSO anhydre, aucune mesure n'a pu être faite à cause de la trop faible solubilité du chromate et du dichromate de sodium.

Dans le cas où apparaît un phénomène de démixtion, nous avons déterminé la solubilité limite du chromate et du dichromate de sodium compatible avec l'existence d'une phase unique.

I.2.- PRODUITS UTILISES.

Certains produits utilisés ont été décrits dans la première partie (§ I.1.).

Le chromate de sodium (Na_2CrO_4) produit Merck, a été recristallisé dans l'eau et séché sous vide partiel en présence de pastilles de potasse. Une étude thermogravimétrique montre que ce sel cristallise avec 4 molécules d'eau par molécule de sel.

Chromate de sodium et dichromate de sodium ont dû être déshydratés à l'étuve, à 180°C, en prenant la précaution

d'élever lentement la température pour éviter une "fusion" éventuelle de ces sels dans l'eau de cristallisation. La pureté de ces produits a été déterminée par réduction, en milieu acide sulfurique 2N, du chrome (VI) par les ions fer (II). Ces dosages ont été conduits soit par volumétrie en présence de diphénylamine sulfonate de baryum [125], soit par potentiométrie à l'aide d'une électrode de mesure en platine platinée.

Les résultats statistiques des mesures effectuées donnent, pour ces deux produits, une pureté de $(99,9 \pm 0,1)$ %.

La conservation de ces sels anhydres est aisée sous pression réduite et en présence de pastilles de potasse.

Solvants organiques.

L'acétone est un produit BLB, pur, pour analyses, qui contient néanmoins 1/1000 de son poids en eau. Nous l'avons indifféremment déshydraté sur tamis moléculaire[126] où à l'aide de sulfate de calcium anhydre en granulés[127,128]

L'acétone est distillée et conservée à l'abri de l'humidité. La teneur en eau du produit obtenu, vérifiée par spectrophotométrie IR, ne dépasse pas 0,04%.

Le sulfate de calcium, Prolabo, est ensuite "régénéré" par séchage à l'étuve vers 140°C.

Le diméthylsulfoxyde (DMSO) produit Merck, qui contient de l'eau et des résidus non volatils a été purifié comme suit : après avoir été laissé 48 heures au contact de l'alumine activée, il subit une première distillation sous pression réduite, à 32°-35°C, puis une seconde effectuée sur hydrure de calcium, dans les mêmes conditions [129,130]. Le DMSO est obtenu pur à 99,9%.

D'autres techniques qui donnent une pureté identique peuvent être utilisées [115,131,132].

Autres produits.

Les solutions de fer (II)ont été préparées à partir de sulfate mixte d'ammonium et de fer (sel de Mohr), Prolabo, pur, pour analyses (99,5-100%) dissous dans de

l'eau bidistillée et dégazée sous vide.

Les solutions de thiosulfate de sodium, d'iodure de potassium et d'iode ont été préparées à partir de produits Prolabo, purs, pour analyses.

Le nitrate d'argent cristallisé est un produit Prolabo, pur pour analyses. Les solutions aqueuses de ce sel sont conservées à l'abri de la lumière.

Remarque : Les techniques et les méthodes de dosage employées étant différentes dans les deux types de solvants mixtes, les résultats obtenus seront présentés indépendemment.

I.3.- SOLVANT MIXTE EAU-ACETONE-PERCHLORATE DE SODIUM [133].

A - TECHNIQUES.

I.3.1.- Thermogravimétrie.

Dans les mélanges eau-acétone ne présentant pas de phénomène de démixtion, nous avons analysé, par

thermogravimétrie, le sel en équilibre avec la solution. Les sels cristallisent comme dans l'eau, le dichromate de sodium avec deux molécules d'eau, le chromate de sodium avec quatre molécules d'eau [134,135].

Dans l'acétone anhydre, chromate et dichromate cristallisent sans molécule de solvant.

I.3.2.- Spectrophotométrie.

A l'aide de cette technique, il est possible de doser soit l'eau, soit l'acétone dans les mélanges eau-acétone. L'influence réciproque de ces deux constituants dans un mélange de ce type se traduit par le déplacement d'un des pics d'absorption caractéristique de l'autre constituant.

Le chromate, le dichromate et le perchlorate de sodium ayant une influence sur ces pics d'absorption, il nous a été impossible de déterminer spectrophotométriquement la composition en eau et en acétone des solutions étudiées.

I.3.3.- Potentiométrie.

Dans les solutions eau-acétone et eau-acétone-perchlorate de sodium étudiées, la concentration en chromate ou dichromate a été déterminée potentiométriquement, parallèlement à un dosage volumétrique en présence de diphénylamine sulfonate de baryum [125] .

La solution à analyser, dont on prélève un volume connu avec précision, est évaporée à sec pour éliminer l'acétone qui gêne le dosage (l'inflexion à l'équivalence est nettement moins marquée en présence d'acétone). Le résidu solide obtenu est redissous dans de l'eau bidistillée. Le dosage du chrome (VI) est alors effectué en milieu acide sulfurique 2N par une solution de sel ferreux dont le titre est connu avec précision .

Les électrodes de mesures, de grande surface, en platine platiné, nous permettent d'accroître la sensibilité de la méthode. Notons que l'utilisation d'une technique de dosages comparés (pour chaque essai, le dosage de la solution analysée est conduit parallèlement au dosage d'une solution étalon) nous a permis de doser des solutions

dont la concentration en chromate est de l'ordre de 10^{-6} mol/l [chrome (VI)] avec une précision de 2%. Ce travail a d'ailleurs été facilité par l'appareillage automatique utilisé au laboratoire [52].

Le dosage potentiométrique de l'excès d'iode des solutions basiques dans lesquelles l'acétone est recueillie, est conduit comme précédemment; la solution réductrice est, dans ce cas, une solution étalonnée de thiosulfate de sodium. La précision des mesures est voisine de 0,5%. Notons que pour éviter les pertes en acétone, nous avons opéré dans des vases de mesure fermés hermétiquement.

B- ETABLISSEMENT DES DIAGRAMMES.

Du fait de la trop faible solubilité du chromate et du dichromate de sodium dans l'acétone anhydre, il nous a été impossible d'établir les diagrammes correspondants.

I.3.4.- Diagramme dichromate de sodium-acétone-eau (fig.23).

Le solvant mixte eau-acétone est saturé

par du dichromate de sodium anhydre. Dans le cas où il y a apparition d'un phénomène de démixtion, l'addition du sel est poursuivie jusqu'à l'apparition de deux phases liquides en équilibre.

I.3.5.- Diagramme chromate de sodium-acétone-eau (fig.24)

La préparation des différentes solutions saturées est conduite comme précédemment. Dans ce cas, le phénomène de démixtion est général [137,138].

I.3.6.- Mode opératoire.

Les solutions sont agitées pendant 48 heures dans une enceinte thermorégulée à (25 ± 0,1)°C. L'agitation s'effectue à l'abri de la lumière car les solutions acétoniques sont sensibles aux radiations lumineuses et subiraient une photodécomposition. De plus, dichromate et chromate de sodium ont un pouvoir oxydant non négligeable, surtout si le ph de la solution est acide et si la concentration en chrome (VI) est élevée.

Des essais ont montré que les solutions ainsi préparées et conservées à l'abri de la lumière s'altèrent au bout de 5 à 6 jours, dans le cas de solutions concentrées en dichromate de sodium, et d'une quinzaine de jours, dans le cas de solutions concentrées de chromate de sodium.

a) Dosage de l'acétone :

Sur le volume de solution prélevé, on effectue une microdistillation du solvant jusqu'à siccité, le mélange eau-acétone étant entièrement recueilli dans une solution basique d'iode , de titre connu avec précision, en présence d'iodure de potassium (ph voisin de 10 obtenu par addition de soude). L'iode en excès est alors dosé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium étalon en milieu acide sulfurique (ph ~ 2). Pour plus de précision, ce dosage est suivi potentiométriquement avec une électrode de mesure en platine platiné.

b) Dosage du bichromate et du chromate de sodium :

Le bichromate ou le chromate de sodium sec qui reste est alors dosé comme nous l'avons indiqué au paragraphe I.2.3.

c) Dosage de l'eau :

La masse d'eau présente dans les solutions est déterminée par différence.

I.3.7.- Solubilités limites du dichromate et du chromate de sodium en fonction de la concentration en perchlorate de sodium dissous.

Dans le cas du dichromate de sodium, pour des concentrations en perchlorate de sodium supérieures ou égales à 1 mol /litre, nous constatons la disparition de la démixtion. Quelle que soit la composition du mélange eau-acétone-perchlorate de sodium, la solution est en équilibre avec le sel de taux 1 cristallisé avec deux molécules d'eau.

Dans le cas du chromate de sodium, la présence de perchlorate de sodium en concentration croissante entraîne également, pour certains mélanges eau-acétone, la disparition de la démixtion. La phase liquide est toujours en équilibre avec le sel de taux 2 hydraté avec 4 molécules d'eau.

Pour les 2 sels présentés, nous avons mesuré la solubilité de deux manières différentes.

1°) Lorsque le sel étudié est soluble dans les mélanges eau-acétone-perchlorate de sodium sans démixtion (dichromate de sodium), le dosage de ce sel, dissous dans la solution saturée est effectué suivant § I.2.3. (la présence de $NaClO_4$ n'est pas gênante).

2°) Lorsque la dissolution du sel entraîne un phénomène de démixtion (chromate ou dichromate de sodium) nous avons déterminé la solubilité à la limite de la démixtion. Dans ce cas, pour un solvant donné, le rapport eau-acétone-perchlorate de sodium est connu, seule varie la concentration en chromate ou dichromate pouvant s'y dissoudre sans provoquer l'apparition d'une seconde phase.

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

I.3.8.- Diagramme dichromate-acétone-eau (fig.23).

Sur ce diagramme apparaissent deux zones bien distinctes. Tant que le milieu mixte étudié contient moins de 22% d'acétone (pourcentage exprimé en masse dans le mélange eau-acétone-dichromate), nous sommes en présence d'une seule phase liquide saturée, en équilibre avec le

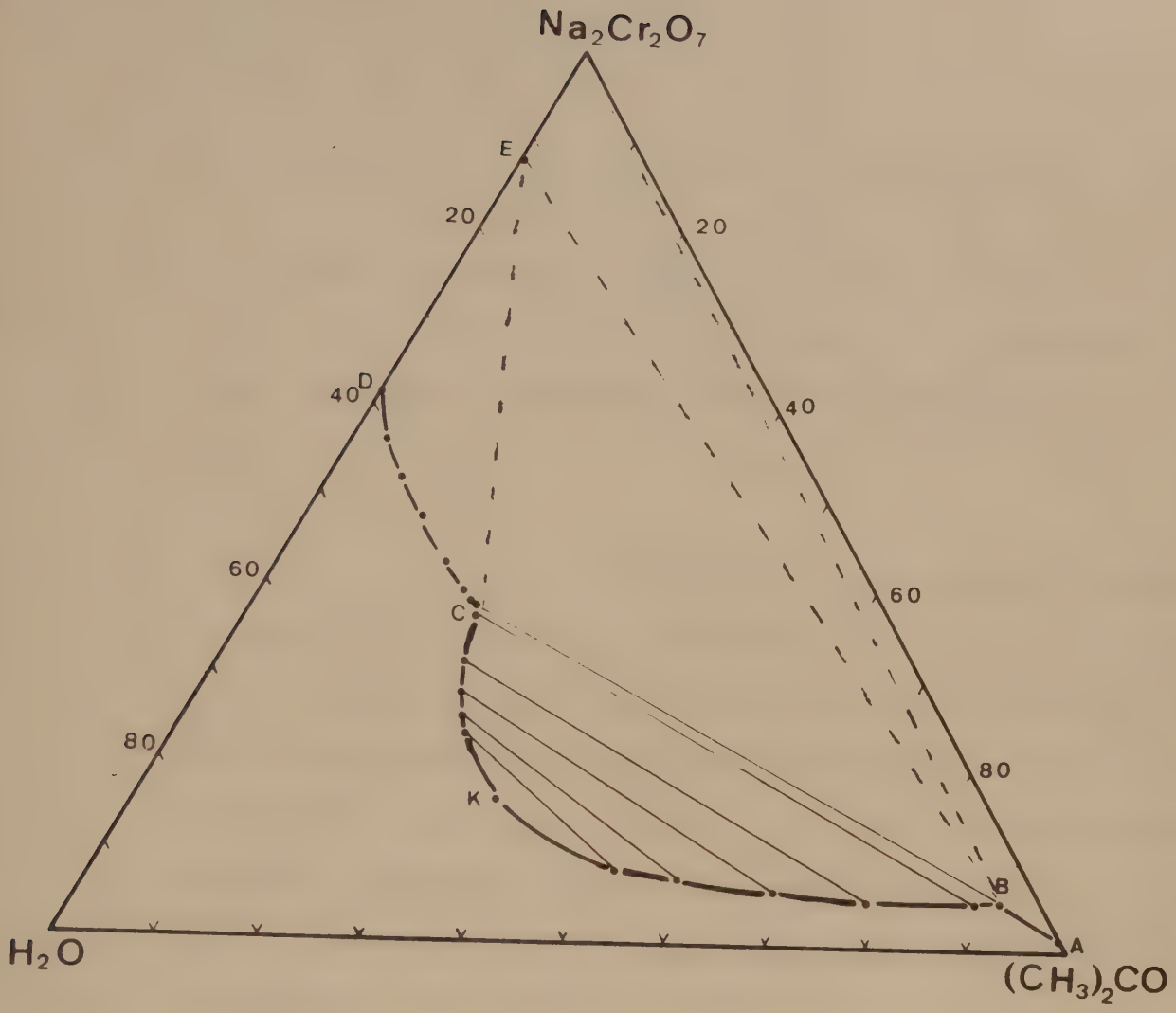


Fig. 23 - Diagramme de solubilité du système : dichromate de sodium-acétone-eau à 25°C (pourcentage massique).

A - solution d'acétone saturée en dichromate de sodium anhydre.

AB - zone de précipitation du dichromate de sodium anhydre (solutions riches en acétone).

BC - zone de démixtion (K - point critique).

CD - zone de précipitation de $Na_2Cr_2O_7, 4\,H_2O$ (E) (solutions riches en eau).

D - solution aqueuse saturée en $Na_2Cr_2O_7, 4\,H_2O$ (E).

sel de taux 1, $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ (point E). Lorsque la proportion d'eau diminue, il y a apparition d'un phénomène de démixtion dont l'importance apparaît nettement sur la figure 23.

Les points B et C sont obtenus expérimentalement en saturant de dichromate une solution eau-acétone. Il y a alors apparition de deux phases dont l'une L_1, très riche en acétone (90%) ne contient pratiquement pas de sel (point B) , alors que l'autre L_2, plus riche en eau (40%) contient la presque totalité du sel dissous (point C). Ces deux phases sont en équilibre avec le sel hydraté avec deux molécules d'eau (point E) [133].

La composition du point critique pour lequel les deux solutions conjuguées se résolvent en une seule, est donnée par les coordonnées du point K. La solution correspondant à ce point est également en équilibre avec le sel $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ (point E).

Lorsque le pourcentage en eau devient inférieur à 4% (en masse dans le mélange), la solution saturée obtenue est en équilibre avec le sel anhydre. Les résultats numériques sont rassemblés dans le Tableau 14 et dans le Tableau 14bis.

TABLEAU 14

Diagramme dichromate de sodium - acétone - eau.

	Composition des phases liquides en g/100 g de solution								Sel en équilibre avec les solutions
	Phase légère L_1				Phase lourde L_2				
	Densité	Dichromate	Acétone	Eau	Densité	Dichromate	Acétone	Eau	
A	0,7920	0,20	99,80	0	-	-	-	-	$Na_2Cr_2O_7$
B	0,8284	4,90	90,30	4,80	1,2270	37,70	21,80	40,50	$Na_2Cr_2O_7.2H_2O$
	0,8330	4,95	88,10	6,90	1,2118	36,40	22,50	41,10	deux phases liquides
	0,8537	5,10	77,30	17,60	1,1604	31,30	23,90	44,80	
	0,8792	6,20	67,10	26,70	1,1262	27,80	25,30	46,90	
	0,9042	7,30	57,90	34,80	1,1061	25,70	26,30	48,00	
	0,9251	8,20	50,60	41,20	1,0881	23,80	27,30	48,90	
K	1,0112	16,20	35,10	48,70	1,0112	16,20	35,10	48,70	$Na_2Cr_2O_7.2H_2O$

TABLEAU 14 bis

Composition de la phase unique (solutions saturées) en g/100 g de solution

	Densité	Dichromate	Acétone	Eau	Sel en équilibre avec la solution
C	1,2267	38,20	21,40	40,40	
	1,2517	39,30	19,60	41,10	
	1,2994	42,50	16,30	41,20	
	1,3604	46,30	12,50	41,20	$Na_2Cr_2O_7.2H_2O$
	1,4600	51,80	6,90	41,30	
	1,5333	55,60	3,80	40,60	
D	1,6514	61,30	0	38,70	

I.3.9.- Diagramme chromate-acétone-eau (fig.24).

Ce diagramme, représenté sur la figure 24, fait apparaître une zone de démixtion BC très importante. Les deux phases en présence sont l'une (L_1) riche en acétone, l'autre (L_2) plus riche en eau. Les portions du diagramme AB et CD représentent respectivement le domaine de précipitation du chromate de sodium à 4 molécules d'eau dans les solutions riches en eau, et celui où précipite le chromate de sodium anhydre (et sans acétone) dans les solutions ne contenant pratiquement que de l'acétone.

Les deux phases en présence se résolvent en une seule au point K (point critique), en équilibre avec le sel : $Na_2CrO_4,4H_2O$. Comme précédemment, les deux phases conjuguées correspondant aux points B et C sont obtenues expérimentalement en saturant de chromate de sodium anhydre un mélange d'acétone et d'eau. Une phase, L_1, est très riche en acétone (98%) et très pauvre en eau et en chromate (point C), l'autre phase L_2, riche en eau (54%) contient la quasi totalité du chromate (point B). Ces deux phases sont en équilibre avec le sel à 4 molécules d'eau (point E). Tous les résultats numériques sont rassemblés dans le Tableau 15.

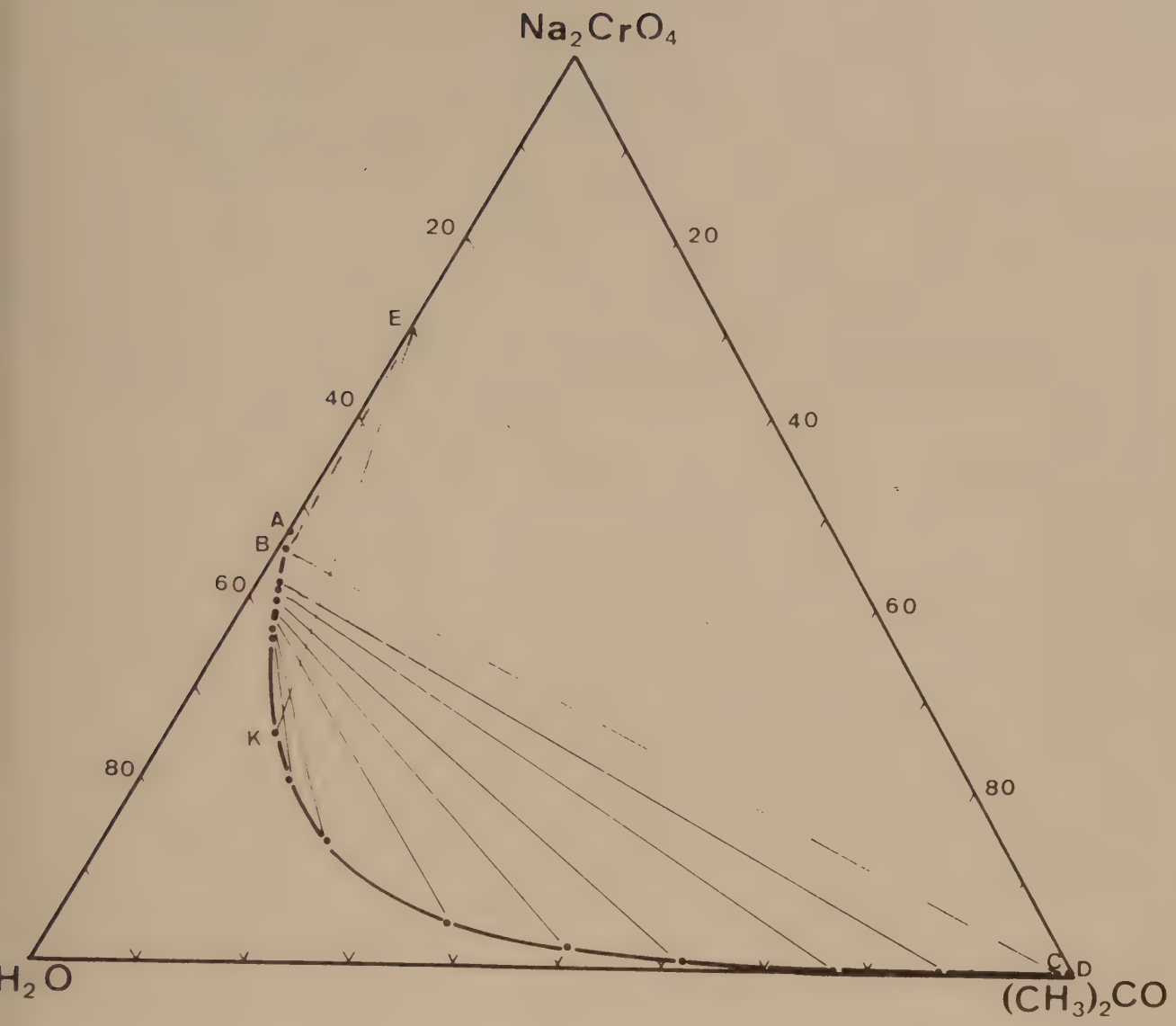


Fig. 24 - Diagramme de solubilité du système : chromate de sodium - acétone - eau à 25°C (pourcentage massique).

A - solution aqueuse saturée en chromate de sodium (E).

AB - zone de précipitation de Na_2CrO_4, $4H_2O$ (solutions riches en eau).

BC - zone de démixtion (K - point critique).

D - solution d'acétone saturée en chromate de sodium anhydre.

I.3.10.- Solubilités du dichromate et du chromate de sodium dans les mélanges eau-acétone-perchlorate de sodium [138].

Le Tableau 16 résume les résultats obtenus pour les concentrations limites exprimées en mol/l (avant l'apparition du phénomène de démixtion) pour des concentrations en perchlorate de sodium égales à 1 mol/l et 3 mol/l. Nous constatons que la solubilité des sels étudiés décroît lorsque la concentration en perchlorate augmente (cf. également figure 25).

D - CONCLUSION.

Il apparaît nettement que les deux sels étudiés très peu solubles dans l'acétone anhydre, se comportent de façon très différente lorsqu'ils sont en solution dans le mélange eau-acétone et, surtout, lorsque le milieu contient du perchlorate de sodium dissous.

Alors que dans l'eau, ou dans les mélanges contenant une certaine quantité d'eau, ces sels sont solvatés et cristallisent avec 2 molécules d'eau pour le sel de taux 1 et avec 4 molécules d'eau (sel de taux 2), dans

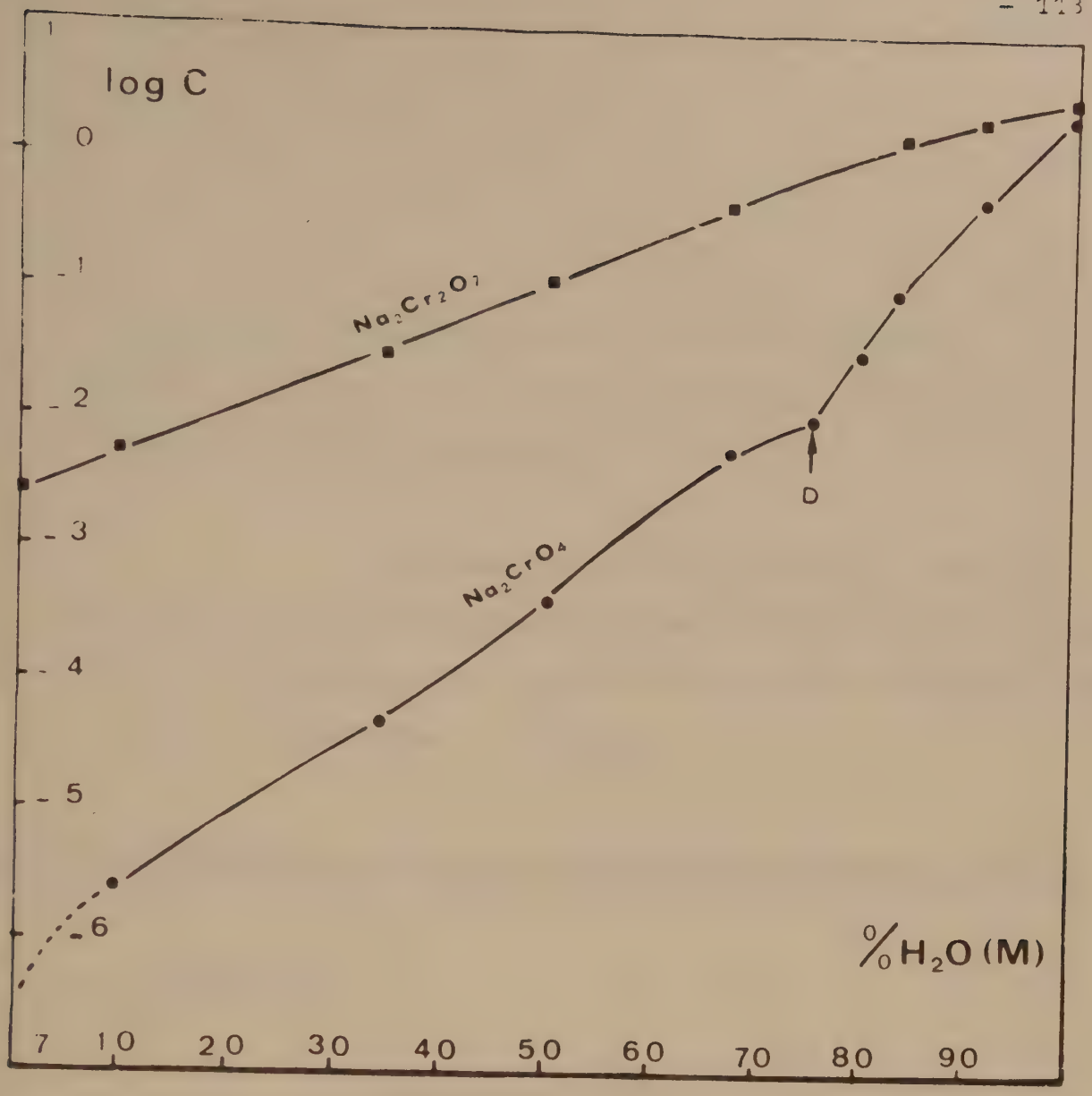


Fig. 25 - Variation de la solubilité log C= f (nombre de moles d'eau pour 100 moles de mélange acétone - eau) du chromate et du dichromate de sodium dans le solvant mixte : acétone - eau - $NaClO_4$ 3M.

D - limite de la démixtion.

l'acétone anhydre,ils ne sont pas du tout solvatés (absence de liaisons hydrogène entre les molécules du soluté et celles du solvant).

De plus, l'addition de $NaClO_4$, tout en diminuant la solubilité des sels dans le solvant mixte étudié, a pour effet de réduire, voire même de faire totalement disparaître le phénomène de démixtion.

I.4. - SOLVANT MIXTE EAU-DIMETHYLSULFOXYDE-PERCHLORATE DE SODIUM.

A - TECHNIQUES.

Thermogravimétrie et potentiométrie nous ont permis d'effectuer les différents dosages nécessaires à l'établissement des diagrammes.

I.4.1.- Thermogravimétrie.

Les analyses réalisées dans les différents milieux mixtes eau-DMSO en présence ou non de perchlorate de sodium ont donné les résultats suivants : le dichromate de sodium cristallise avec 2 molécules d'eau, le chromate de

sodium avec 4 molécules d'eau, le départ de l'eau se fait dans les deux cas aux environs de 60°C, sous la pression atmosphérique. Les résultats sont identiques à ceux obtenus dans l'eau et dans les mélanges eau-acétone-$NaClO_4$.

Dans le DMSO anhydre, chromate et dichromate de sodium, bien qu'imprégnés de DMSO, ne semblent pas contenir de molécules de DMSO de cristallisation.

I.4.2.- Potentiométrie.

Dans les solutions eau-DMSO et eau-DMSO-$NaClO_4$, les concentrations en chromate et en dichromate ne peuvent être déterminées directement par volumétrie ou potentiométrie en milieu acide, à cause des réactions d'oxydo-réduction possibles entre ces sels et le DMSO [139,140]. Il est donc nécessaire de séparer les différents composants pour les doser par potentiométrie (ou volumétrie) en utilisant des électrodes de mesure en platine platiné de grande surface pour accroître la sensibilité de la méthode (cf. paragraphe I.2.3.).

B - ETABLISSEMENT DES DIAGRAMMES.

I.4.3.- Mode opératoire.

Les solvants mixtes contenant différentes quantités d'eau et DMSO sont saturés, soit avec du dichromate de sodium anhydre, soit avec du chromate de sodium anhydre. Aucun phénomène de démixtion ne se manifestant, les solutions sont agitées pendant 48 heures dans une enceinte thermorégulée à (25 $\pm$ 0,1)°C, à l'abri de la lumière et du dioxyde de carbone.

Des essais préliminaires ont montré que des solutions ainsi préparées et conservées à l'abri de la lumière et du dioxyde de carbone s'altèrent au bout de 2 jours dans le cas de solutions concentrées en dichromate et en DMSO, de 6 jours environ pour des solutions les moins riches en DMSO et en dichromate et de 15 jours dans le cas des solutions contenant le sel de taux 2.

a) Dosage du dichromate et du chromate de sodium.

La séparation des sels de taux 1 et 2 d'avec le DMSO est réalisée en précipitant les sels d'argent corres-

pondants en ajoutant aux solutions de départ tamponnées par de l'hydrogénocarbonate de sodium, une solution de nitrate d'argent. Les chromate et dichromate d'argent sont en effet relativement solubles en milieux acide.

Les précipités obtenus sont recueillis sur verre fritté N°4, lavés à l'aide d'une solution aqueuse de bicarbonate de sodium , puis dissous par une solution d'acide sulfurique 3M. Le dosage s'effectue alors par potentiométrie, la solution titrante étant une solution de sel ferreux dont le titre est connu avec précision. L'emploi d'une technique de dosages comparés nous permet d'atteindre des concentrations en chrome de l'ordre de 10^{-6}M avec une précision de 2 %.

Des études préliminaires ont montré que le sel d'argent n'a aucune action sur le DMSO qui ne subit d'autre part aucune action de la part des chromates ou dichromates présents à cause du ph relativement élevé au moment de la précipitation.

b) Dosage du DMSO.

Les solutions desquelles les chromate et

lichromate d'argent ont été prélevés sont alors additionnées de chlorure de sodium anhydre afin d'éliminer, par précipitation, les ions argent en excès.

Afin d'éviter des erreurs dues à une influence possible du DMSO sur la solubilité du chlorure d'argent, plusieurs essais ont été réalisés avec des solvants dont le rapport eau/DMSO était connu dans lesquels on avait préalablement dissous une quantité connue d'ions Cl^-.

Le dosage du DMSO est alors effectué à l'aide d'un excès d'une solution de dichromate de sodium de titre connu avec précision en milieu acide [139]. L'excès de dichromate est alors dosé par potentiométrie ou par volumétrie à l'aide d'une solution étalon de sel de Mohr. D'autres méthodes peuvent être utilisées [140].

c) Dosage de l'eau.

La masse d'eau présente dans les solutions est alors déterminée par différence.

I.4.4.- Solubilités limites du dichromate et du chromate de sodium en milieu eau-DMSO, en fonction de la concentration en perchlorate de sodium dissous.

Les solvants mixtes DMSO/eau de rapports molaires égaux à 1/10, 1/5, 1/2, 1/1 et 2/1 ont été préparés puis additionnés de perchlorate de sodium en concentration croissante.

Dans le cas du dichromate de sodium, quelle que soit la concentration en $NaClO_4$ dissous et la composition du mélange DMSO/eau utilisé, il n'apparaît aucune démixtion; la solution est en équilibre avec le sel cristallisé avec deux molécules d'eau.

Dans le cas du chromate de sodium, pour certains mélanges DMSO/eau, la présence du perchlorate de sodium en concentration croissante (de 0,6M à 1M) entraîne l'apparition du phénomène de démixtion. Cette démixtion disparaît dès que la concentration en $NaClO_4$ devient supérieure à 1M.

Lorsqu'il n'apparaît pas de démixtion, le dosage des sels de taux 1 et 2 dissous dans les solutions

saturées, est effectué comme nous l'avons indiqué précédemment (paragraphe I.3.3.a). Dans le cas contraire, nous avons déterminé la solubilité à la limite de la démixtion, en vue de l'étude potentiométrique ultérieure. Ainsi, pour un solvant DMSO/eau donné et pour lequel la concentration en $NaClO_4$ est déterminée, seule varie la concentration en chromate de sodium pouvant s'y dissoudre sans provoquer l'apparition d'une seconde phase.

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

I.4.5.- Diagramme dichromate de sodium-DMSO-eau (fig.26).

Ce diagramme fait apparaître la diminution de la solubilité du dichromate de sodium lorsque le milieu s'appauvrit en eau. Les valeurs de ces différentes concentrations, rassemblées dans le Tableau 17, montrent également que lorsque la teneur en DMSO est voisine de 90%, la solubilité apparente du dichromate de sodium augmente de nouveau (formation probable de formes polyassociées ou polycondensées stables dans les milieux riches en DMSO).

I.4.6.- Diagramme chromate de sodium-DMSO-eau (fig.27).

Les résultats obtenus dans ce cas, comme

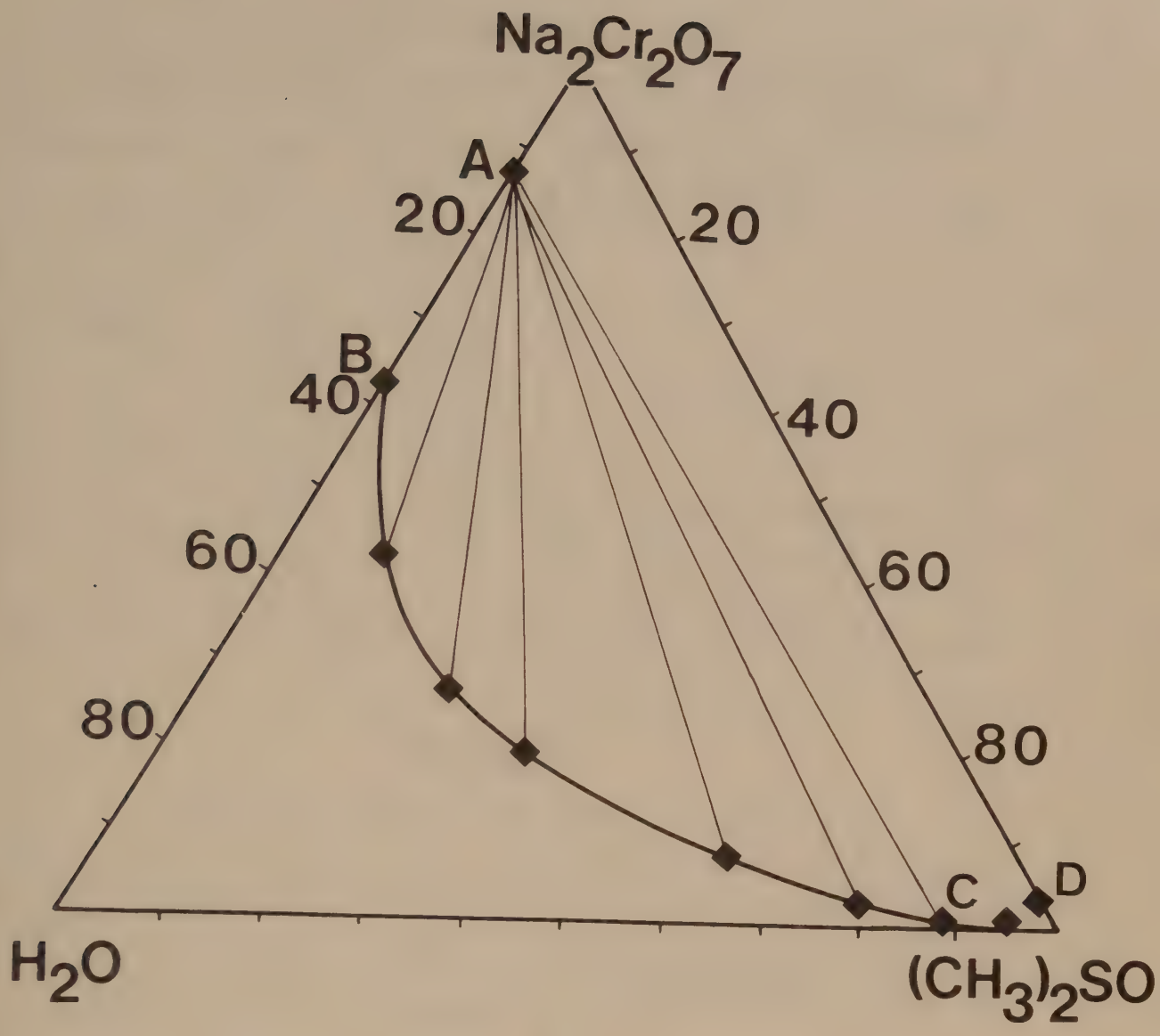


Fig. 26 - Diagramme de solubilité du système : dichromate de sodium - DMSO - eau à 25°C (pourcentage massique).

B - solution aqueuse saturée en $Na_2Cr_2O_7$, 2 H_2O (A).

BC - zone de précipitation de $Na_2Cr_2O_7$, 2 H_2O.

CD - DMSO pratiquement pur en équilibre avec un mélange de $Na_2Cr_2O_7$ anhydre + $Na_2Cr_2O_7$, 2 H_2O.

D - solution de DMSO saturée en dichromate de sodium anhydre.

TABLEAU 17

Diagramme dichromate de sodium - DMSO - eau .

Composition de la solution en g/100 g de solution			
$Na_2Cr_2O_7$	DMSO	H_2O	Sel en équilibre avec la solution
61,30	0	38,70	
42,41	10,25	47,34	
28,54	24,54	46,92	
18,71	37,74	43,55	$Na_2Cr_2O_7,2H_2O$
7,78	63,16	29,05	
2,37	79,31	18,32	
2,21	87,66	10,13	$Na_2Cr_2O_7$ anhydre
3,22	94,60	2,18	$+Na_2Cr_2O_7,2H_2O$
4,92	95,08	0	$Na_2Cr_2O_7$ anhydre

TABLEAU 18

Diagramme chromate de sodium - DMSO - eau .

Composition de la solution en g/100 de solution			
Na_2CrO_4	DMSO	H_2O	Sel en équilibre avec la solution
47,50	0	52,50	
32,63	10,83	54,54	
16,79	25,16	58,05	
9,31	42,11	48,58	$Na_2CrO_4,4H_2O$
0,75	67,92	31,33	
0,162	79,76	20,20	
~ 0	92,73	7,27	Na_2CrO_4
~ 0	97,75	2,25	$+Na_2CrO_4,4H_2O$
~ 0	100	0	Na_2CrO_4

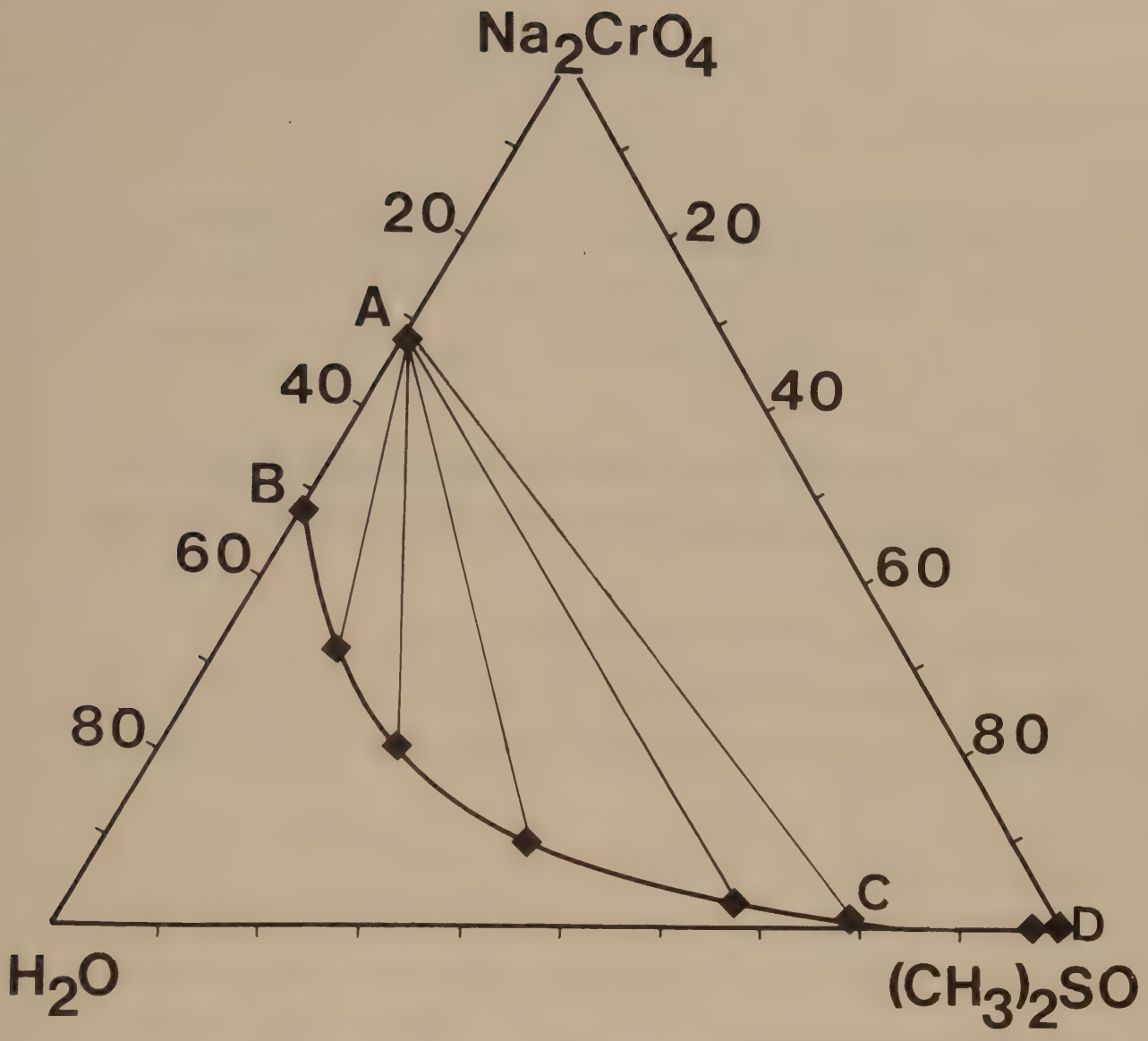


Fig. 27 - Diagramme de solubilité du système : chromate de sodium - DMSO - eau à 25°C (pourcentage massique).

B - solution aqueuse saturée en Na_2CrO_4 , 4 H_2O (A).

BC - zone de précipitation de Na_2CrO_4 , 4 H_2O (A).

CD - DMSO pratiquement pur en équilibre avec un mélange Na_2CrO_4 anhydre + Na_2CrO_4 , 4 H_2O (le chromate anhydre déshydrate la solution pauvre en eau).

D - solution de DMSO saturée en chromate de sodium.

l'indiquent le Tableau 18 et la figure 27, indiquent une diminution constante de la solubilité du sel de taux 2 quand le milieu devient plus riche en DMSO.

I.4.7.-Solubilités du dichromate et du chromate de sodium dans les mélanges DMSO-eau-perchlorate de sodium.

Dans les mélanges acétone-eau la quantité de perchlorate de sodium que l'on peut dissoudre est assez élevée. Il n'en est pas de même dans les solutions DMSO-eau.

Nous avons donc dû, dans un premier temps, déterminer la solubilité du $NaClO_4$ dans les différents solvants mixtes DMSO/eau utilisés. Les solutions saturées en $NaClO_4$ sont dosées par échange d'ions sur résines cationiques du type Labo-Ionex LIC-20X12. Après élution, l'éluant recueilli (solution acide) est dosé potentiométriquement à l'aide d'une solution basique (soude) de titre connu de précision.

Afin d'éviter des erreurs dues à une influence possible du DMSO, la méthode a été préalablement testée à l'aide de mélanges DMSO/eau/$NaClO_4$ de composition déterminée avec soin. Dans tous les cas étudiés, les

concentrations en perchlorate de sodium ont été retrouvées avec une précision de 1% (voir Tableau 19).

Notons que la solubilité du perchlorate de sodium décroît très rapidement lorsque l'on introduit du DMSO dans le milieu [141].

Dans le Tableau 20, nous avons rassemblé les valeurs de la solubilité du dichromate de sodium et de chromate de sodium dans les différents solvants mixtes étudiés contenant successivement des concentrations en perchlorate de sodium de 1,2 et 3M (voir également la figure 28).

TABLEAU 20

Solubilités du dichromate et du chromate de sodium en milieu DMSO - eau - $NaClO_4$.

Rapport s moles de DMSO / moles d'eau	% d'eau en mole	$NaClO_4$ 1 M		2 M		3 M	
		$Na_2Cr_2O_7$ mol/l	Na_2CrO_4 mol/l	$Na_2Cr_2O_7$ mol/l	Na_2CrO_4 mol/l	$Na_2Cr_2O_7$ mol/l	Na_2CrO_4 mol/l
eau	100	3,48	3,43	3,30	2,95	3,210	2.505
1/10	90,9	2,00	0,863	1,886	0,514	1,752	0,324
1/5	83,3	1,346	0,458	1,302	0,293	1,241	0,182
1/2	66,7	0,572	0,022	0,528	0,018	0,501	0,014
1/1	50,0	0,186	$4,03.10^{-3}$ (*)	0,173	$2,3.10^{-3}$		
2/1	33,3	0,142	$7,0\ 10^{-5}$ (*)	0,131	$\simeq 5.\ 10^{-5}$		
10/1	9,1	0,137	$\simeq 2.\ 10^{-6}$ (*)	0,113	$\simeq 1.\ 10^{-6}$		
DMSO	0	0,138	$\simeq 5.\ 10^{-7}$ (*)	$\simeq$0,093	$\simeq 5.\ 10^{-7}$		

(*) à la limite de la démixtion

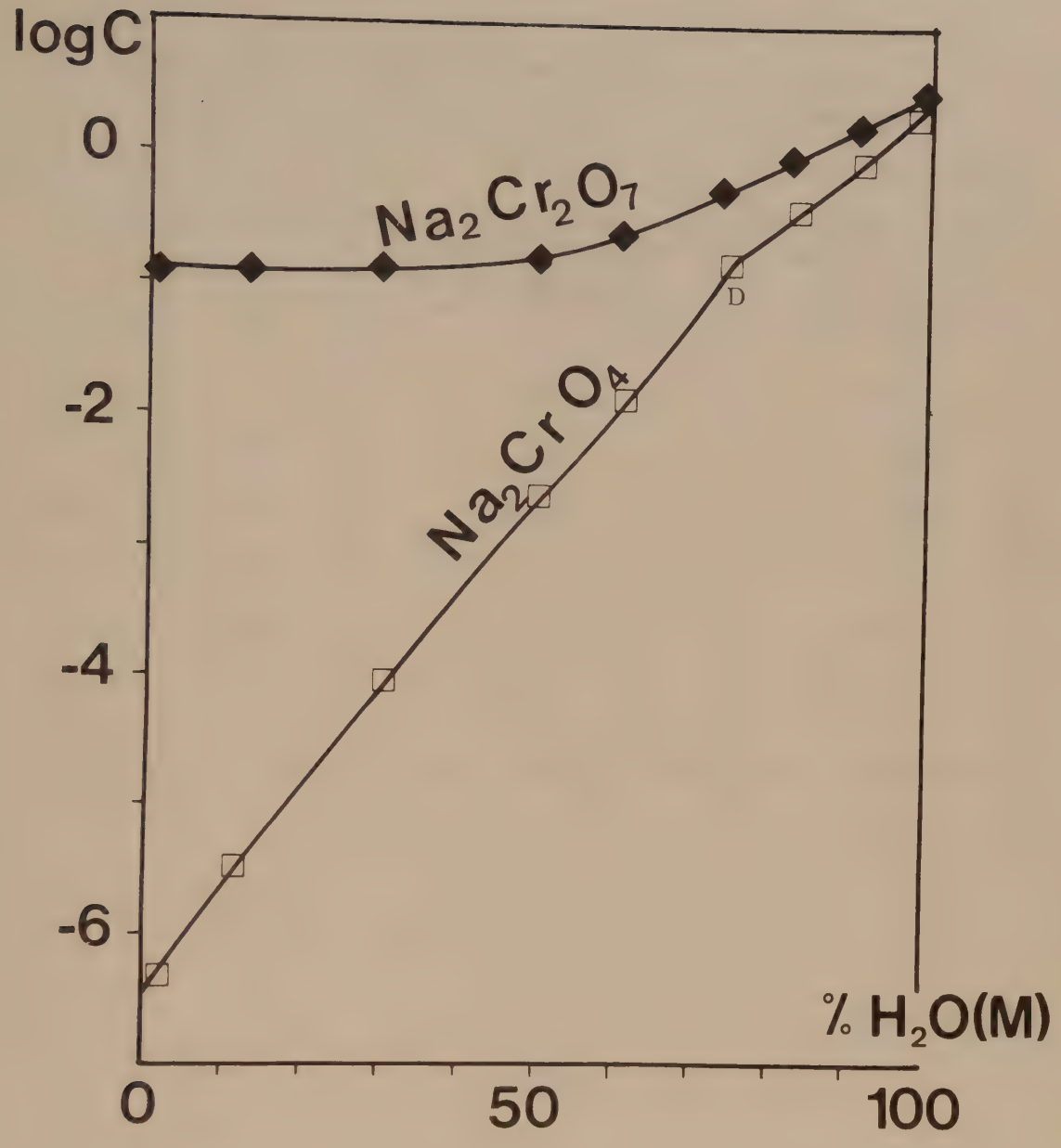


Fig. 28 - Variation de la solubilité du chromate et du bichromate de sodium en fonction de la fraction molaire de l'eau dans le solvant mixte
DMSO - eau - $NaClO_4$ 1 M.

D - limite de la démixtion.

TABLEAU 19

Solubilité à 25°C du perchlorate de sodium dans les différents solvants mixtes DMSO/eau.

Composition du solvant		Nombre de moles de soluté par litre de solution	Masse de soluté pour 100 cm^3 de solution
s	N		
DMSO	1	1,83	22,41
1/1	1/2	2,09	25,59
1/2	1/3	2,82	34,53
1/5	1/6	4,91	60,12
1/10	1/11	6,71	82,12
H_2O	0	14,8	181,22

- CHAPITRE II -

ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES EQUILIBRES DE DISSOCIATION ET DE CONDENSATION DE L'ION HYDROGENOCHROMATE DANS LES MILIEUX EAU - ACETONE - PERCHLORATE DE SODIUM A 25°C.

II.1.- INTRODUCTION.

Les résultats précédemment exposés laissent prévoir une grande influence du milieu mixte sur les équilibres étudiés.

A cause de la très forte diminution de la solubilité du chromate et du dichromate de sodium lorsque le milieu s'enrichit en acétone, et également de l'action non négligeable des solutions de soude et d'acide perchlorique, utilisées comme titrants, sur les solutions acétoniques, notre technique de titrage a dû être modifiée.

Nous avons, dans un premier temps, donné une interprétation qualitative des phénomènes observés en fonction du rapport molaire acétone/eau, puis pour un rapport donné, étudié quantitativement, l'influence de la force ionique sur les équilibres existant entre les espèces chromate - dichromate - hydrogénochromate.

II.2.- TECHNIQUE ET APPAREILLAGE.

Au paragraphe I.2.2. nous avons déjà exposé les deux techniques de titrage couramment employées dans notre laboratoire : titrage à volume, concentration et taux variables - dilution à volume et taux constants. Dans le cas des acides organiques, assez solubles dans l'acétone, nous avons pu utiliser la dilution à volume et taux constant [142]. Par contre, dans ce système minéral, où les deux sels sont trop peu solubles dans les milieux riches en acétone, et où il est impossible d'utiliser NaOH ou $HClO_4$ pour préparer les solutions à un taux donné, il est évident que nous devons employer comme titrant l'un des deux sels du système étudié. C'est pourquoi nous avons mis au point une technique de titrage à volume constant,

alliant titrage et dilution [143].

II.2.1.- Titrage à volume constant (concentration variable).

A $A(cm^3)$ de solution à doser (dans VM) [44] de concentration $(Cpz)_0$, on ajoute d'abord $\underline{a}$ (cm^3) de la solution de titrant de concentration $(Cp'z')_0$, préparé dans le même solvant . On prélève ensuite $\underline{a}$ (cm^3) du mélange ainsi obtenu.

Le choix du nombre de cycles n dépend du nombre de points désirés sur la courbe enregistrée, des valeurs de A et $\underline{a}$ utilisées et de la durée de l'expérience.

/ ETABLISSEMENT DES FORMULES DE RECURRENCE/

Après chaque cycle de mesure, la concentration analytique du soluté et le taux x de la solution peuvent être directement obtenus à l'aide de formules de récurrence.

La concentration analytique C_n de la solution au nième cycle est donnée par :

$$C_n = p\,(Cpz)_n + p'(Cp'z')_n \qquad (31)$$

$(Cpz)_n$ = concentration en mol/l du soluté dans la solution au nième cycle,

$(Cp'z')_n$ = concentration en mol/l du titrant dans la solution au nième cycle.

De même :

$$(OH)_n = z(Cpz)_n + z'(Cp'z')_n \qquad (32)$$

$(OH)_n$ est égal au nombre de moles d'équivalents OH^- ou de cation par litre de solution (ici le cation est Na^+).

Alors:

$$x_n = \frac{(OH)_n}{C_n} = \frac{z(Cpz)_n + z'(Cp'z')_n}{p(Cpz)_n + p'(Cp'z')_n} \qquad (33)$$

Les concentrations $(Cpz)_n$ et $(Cp'z')_n$ peuvent être exprimées en fonction des concentrations initiales $(Cpz)_0$ et $(Cp'z')_0$, l'équation (33) s'écrit:

$$x_n = \frac{z(Cpz)_0[A/(A+a)]^n + z'(Cp'z')_0[a/(A+a)]\left[\sum_1^n [A/(A+a)]^{n-1}\right]}{p(Cpz)_0[A/(A+a)]^n + p'(Cp'z')_0[a/(A+a)]\left[\sum_1^n [A/(A+a)]^{n-1}\right]} \qquad (34)$$

mais :

$$[a/(A+a)]\left[\sum_{1}^{n}[A/(A+a)]^{n-1}\right] = 1 - [A/(A+a)]^{n} \qquad (35)$$

Les formules précédentes se simplifient et s'écrivent :

$$(OH)_n = [z(Cpz)_o - z'(Cp'z')_o]\,[A/(A+a)]^n + z'(Cp'z')_o \qquad (36)$$

$$C_n = [p(Cpz)_o - p'(Cp'z')_o]\,[A/(A+a)]^n + p'(Cp'z')_o \qquad (37)$$

et

$$x_n = \frac{[z(Cpz)_o - z'(Cp'z')_o]\,[A/(A+a)]^n + z'(Cp'z')_o}{[p(Cpz)_o - p'(Cp'z')_o]\,[A/(A+a)]^n + p'(Cp'z')_o} \qquad (38)$$

Remarques :

1°/ Ces formules peuvent être utilisées dans le cas de la dilution à volume et taux constants. On retrouve la loi de dilution [44] :

$$C_n = C_o\,[A/(A+a)]^n$$

2°/ Dans le cas d'un titrage à volume constant d'une solution d'un composé de taux z/p par une base ou un acide ne contenant pas l'espèce étudiée et de concentration C_o en OH^- ou H_3O^+, on retrouve également les formules donnant la concentration C_n du soluté et le taux x_n de la solution:

$$C_n = p(Cpz)_o \, [A/(A+a)]^n \qquad (39)$$

et

$$x_n = \frac{[z(Cpz)_o - C_o] \, [A/(A+a)]^n + C_o}{p(Cpz)_o \, [A/(A+a)]^n} \qquad (40)$$

II.2.2.- Titrage à volume et concentration constants.

La technique de titrage exposée ci-dessus présente une particularité intéressante dans le cas où les concentrations analytiques de la solution de départ et de la solution titrante sont identiques. La formule (29) se simplifie puisque :

$$p(Cpz)_o = p'(Cp'z')_o = C_o \qquad (41)$$

et devient :

$$x_n = \frac{[z(Cpz)_o - z'(Cp'z')_o]\,[A/(A+a)]^n + z'(Cp'z')_o}{p'(Cp'z')_o}$$

Si nous remplaçons $(Cpz)_o$ par sa valeur $(p'/p)(Cp'z')_o$ tirée de (41), on écrit :

$$x_n = \frac{[zp'/p - z'][A/(A+a)]^n + z'}{p'} \qquad (42)$$

ou encore :

$$\boxed{x_n = [(zp' - z'p)/pp']\,[A/(A+a)]^n + z'/p'} \qquad (43)$$

Cette façon de procéder a un avantage certain puisqu'elle permet d'atteindre directement les courbes de neutralisation $ph=f(x)_C$, le taux x étant calculé à chaque cycle de mesure à l'aide de la formule (43).

Remarque : L'équation (43) peut se mettre sous la forme

$$x_n = K\,[A/(A+a)]^n + Q \quad ,$$

K et Q étant des constantes spécifiques du système étudié. De plus, A et a étant indépendants, posons :

$$[A/(A+a)] = Y \quad \text{avec } Y<1 \,.$$

Nous pouvons alors écrire :

$$x_n = KY^n + Q \qquad (44)$$

qui est l'équation d'une exponentielle.

Rappelons que pour n=0, $x_0 = z/p$ et que pour $n \to \infty$, $x_\infty \to z'/p'$.

Expérimentalement, quels que soient A et a, la variation de x en fonction de n devient très faible lorsque n prend des valeurs supérieures à 10. Pour atteindre le taux final (du titrant) la durée de l'expérience est infinie.

Pour remédier à cet amortissement, il est nécessaire que Y^n tende lui-même très rapidement vers zéro, c'est-à-dire que Y doit diminuer très vite.

La valeur de A (volume de la solution de départ) étant maintenue constante, cette décroissance de Y ne peut se faire qu'en augmentant rapidement a (volume de la solution de titrant ajouté à la solution et également volume de mélange retiré de la solution).

La formule de récurrence établie en (44) doit être modifiée comme suit:

-- au nième cycle:

$$x_n = KY_0^n + Q \qquad \text{avec} \quad Y_0 = A/(A+a_0)$$

[a_0 étant la valeur initiale de a].

-- au (n+1)ième cycle, donnons à $\underline{a}$ la valeur a_1 ; Y_0 prend la valeur $Y_1 = A/(A+a_1)$.

Alors:

$$x_{n+1} = KY_0^n Y_1 + Q = (x_n - Q) Y_1 + Q .$$

-- au (n+2)ième cycle:

$$x_{n+2} = KY_0^n Y_1^2 + Q = (x_n - Q) Y_1^2 + Q \qquad \text{etc..}$$

et pour tous les points pour lesquels on applique Y_1 on peut écrire:

$$x_p = (x_n - Q) Y_1^{p-n} + Q \qquad (45)$$

-- au (p+1)ième cycle, pour une nouvelle valeur a_2 de $\underline{a}$, $Y_2 = A/(A+a_2)$ et :

$$x_{p+1} = (x_p - Q) Y_2 + Q \qquad \text{etc...}$$

Ainsi, pour une valeur a_j de $\underline{a}$, on définit un ensemble de points expérimentaux à concentration constante pour lesquels le taux x correspondant, indépendant de la concentration, est donné par :

$$x_p = (x_n - Q) Y_j^{p-n} + Q \qquad (46)$$

avec $Y_j = A/(A+a)$, x_n étant le taux du dernier point du groupe de points expérimentaux obtenu en donnant à $\underline{a}$ la (j-1) ième valeur.

Cette formule de récurrence est la généralisation de celle établie en (35). On peut l'écrire sous la forme :

$$x_p = (x_n - z'/p') [A/(A+a)]^{p-n} + z'/p' \qquad (47)$$

(p-n) variant de 1 à N (nombre de cycles pendant lesquels $\underline{a}$ garde la valeur a_j).

II.2.3.- Appareillage.

L'appareillage en notre possession [52], de par la conception du "bloc seringues", nous permet d'effectuer automatiquement le titrage à volume et concentration constants. Le volume a (cm^3) injecté et prélevé est fixé et reste constant tout au long de l'expérience.

Cependant, compte tenu de ce qui a été dit au paragraphe précédent, à cause de l'amortissement constaté, il est nécessaire de donner à a, des valeurs progressivement croissantes en cours d'expérience. Cette opération peut être réalisée manuellement avec toutes les servitudes que cela comporte.

Pour y remédier, le"bloc seringues" a été modifié de manière à pouvoir programmer un accroissement périodique régulier du volume a, utilisé tous les N cycles.

Dans nos appareils de modèle récent, les commutateurs électromécaniques"pas à pas" décimaux ont été remplacés par des compteurs magnétiques décimaux (CGCT) qui présentent une plus grande fiabilité mécanique. La remise

à zéro de ces compteurs étant effectuée par un bobinage séparé, le montage initial est légèrement modifié (la décharge du condensateur C_1, commandée par le relais R15 et la décharge du condensateur C_4, commandée par le bouton poussoir RAZ, entraînent respectivement la remise à zéro automatique et la remise à zéro manuelle des compteurs CGCT (cf. fig. 29).

En ce qui concerne la programmation de la variation du volume a, la modification essentielle apportée, permet en se substituant aux contacteurs (S1I) et (S2I) , d'augmenter régulièrement de "10 tops", tous les N cycles, le nombre de tops affiché sur S1U et S2U. Le principe de fonctionnement est exposé dans un mémoire récemment publié [143].

Remarque : Au bout de 10 séries de cycles de mesures, a cesse de croître. Il est alors fixé à u + 100 (u : nombre de tops affiché sur SIU et S2U). Cela n'est pas gênant, car en général, le taux final du soluté (z'/p') est pratiquement atteint à ce stade de l'expérience.

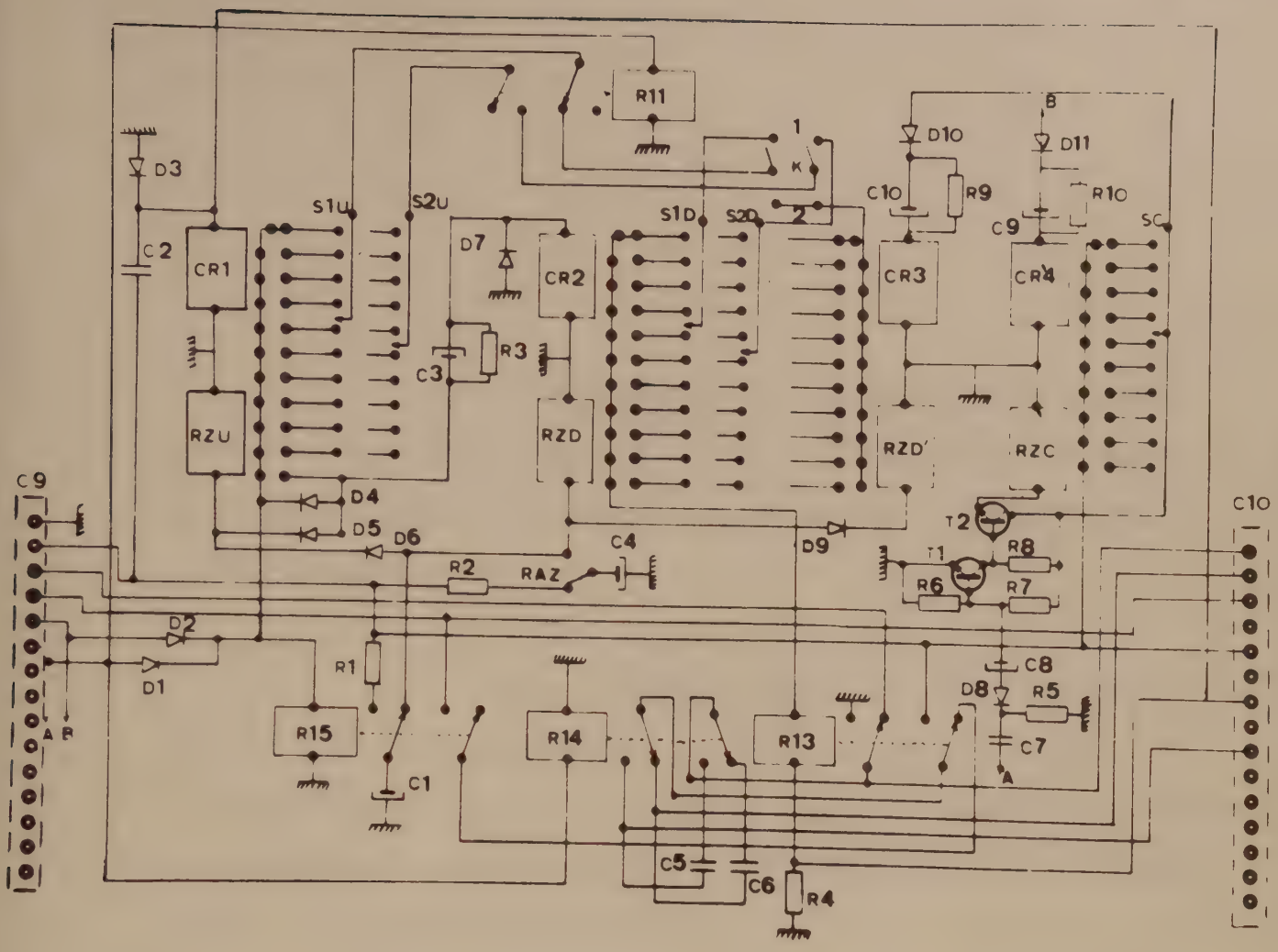


Fig. 29 - Schéma du bloc-seringues modifié pour l'obtention directe des réseaux ph = $f(x)_C$ par "titrodilution" à concentration constante.

C2, C5, C6 : condensateurs-0,1 µF-400 V , C7 : condensateur -47 µF-50 V non polarisé, C3 : condensateur-200 µF-50 V, C8 : C9, C10 : condensateurs-1000 µF-50 V, CR1 (RZU), CR2 (RZD), CR3 (RZD'), CR4 (RZC) compteurs magnétiques décimaux (C. G. C. T.).
K : interrupteur double inverseur 3 positions, RAZ : poussoir inverseur, R1, R2, R3 : résistances-100 Ω-3W, R4 : résistances -200 Ω-5W, R5, R7 : résistances -10k Ω -1W, R6 : résistances -680 kΩ -1W, R8 : résistances- 1kΩ -1W, R9, R10 : résistances-2,2 kΩ -1W, R11, R13, R14, R15 : relais double inverseur (24 V=), S1U, S2U, S1D, S2D, SC : contacteurs rotatifs : 1 circuit, 11 positions, T1 : transistor type 2 N 1613, T2 : transistor type 180 T2B.

L'interrupteur K nous permet de passer du fonctionnement normal classique (a fixe et constant) au fonctionnement programmé par sauts de "10 tops" tous les N cycles.

Dans le Tableau 21 nous avons montré un exemple de "titrodilution" à volume et concentration constants dans le cas du titrage d'une solution de chromate de sodium par une solution de dichromate de sodium (solvant : mélange eau-acétone).

Les conditions expérimentales sont, dans ce cas, les suivantes :

$A = 5\ cm^3$

$a_0 = 3,131.10^{-2}\ cm^3$ (volume correspondant à 5 tops, les seringues de 40 mm de diamètre utilisées pour l'injection et le pompage sont identiques, le volume par top étant égal à $6,263.10^{-3}\ cm^3$).

N = 3 (nombre de cycles pendant lequel a_j reste constant).

$z/p' = 1$ (titrant : $Cr_2O_7^{2-}$).

Quoique les auteurs ne soient pas tous d'accord sur le comportement de l'électrode de verre dans

Numéro des points expérimentaux	Nombre de tops injectés ou prélevés	j	$a_j.10^{-2}$ cm^3	$x_n - z'/p'$	$\left[A/(A+a_j)\right]^{p-n}$	x_n tiré de la formule (38)
1	0		0		1	2
2	5	0	3,131	1	0,994	1,994
3					0,988	1,988
4					0,982	1,970
5	15	1	9,393	0,988	0,963	1,952
6					0,946	1,934
7					0,970	1,906
8	25	2	15,655	0,934	0,940	1,878
9					0,912	1,851
27					0,894	1,207
28	95	9	59,499	0,232	0,799	1,185
29					0,714	1,165
30					0,884	1,146
31					0,781	1,129
32	105	10	65,762	0,165	0,690	1,114
33					0,610	1,101
34					0,539	1,089
etc...						etc...

les milieux partiellement aqueux et non aqueux [83,144, 145, 146], nos mesures de ph ont été réalisées à l'aide d'une électrode de verre, l'électrode de référence étant une électrode au calomel, en solution saturée de chlorure de potassium. La jonction est réalisée par des solutions saturées de perchlorate de sodium, étant donné la faible solubilité des chlorures en milieux acétoniques. Des précautions particulières, quant à l'étanchéité des tubulures du vase de mesure doivent être prises à cause principalement de la volatilité de l'acétone et également pour éviter l'absorption d'eau atmosphérique par l'acétone très hygroscopique, surtout dans les milieux les plus riches en acétone.

Bien que la réponse de l'électrode soit assez rapide, même dans les milieux pauvres en eau, il est nécessaire d'étalonner le système de mesure juste avant son emploi et de procéder à des vérifications en fin d'expérience. Pour éviter une évolution trop importante des électrodes de verre utilisées, il faut les conserver, entre les mesures, dans de l'eau légèrement acidifiée par HCl; si non, il se produit, un changement dans l'état d'hydratation de la surface du verre de l'électrode [147,148].

D'autre part, comme nous l'avons déjà signalé, les solutions de bichromate de sodium (C > 0,1M) réagissent lentement sur le solvant mixte pour donner des produits de condensation et d'oxydation de l'acétone. Cette action est accélérée si le ph est acide (ph < 3) et en présence de lumière. Pour éviter les erreurs qu'entraîneraient ces réactions, il suffit de préparer les solutions au moment de l'emploi et d'effectuer les mesures à l'abri de la lumière.

II.3.- RESULTATS.

II.3.1.- Détermination, dans les différents milieux étudiés, du potentiel de référence du système de mesure.

L'étalonnage, en milieu mixte eau-acétone, est réalisé comme en milieu aqueux, salin ou non. Une solution d'acide perchlorique (ou de soude) de concentration connue est préparée dans le solvant $s_{a/e}$ (acétone-eau ou acétone-eau-perchlorate de sodium). L'étude de l'évolution du potentiel de ces solutions, diluées automatiquement, nous permet de tracer la courbe $E_m = f (\log C)$. Nous avons plus particulièrement étudié les milieux $s_{2/1}$, $s_{1/1}$, $s_{1/2}$, $s_{1/5}$ et $s_{1/10}$ (cf. Tableau 22).

- TABLEAU 22 -

Proportions molaires et massiques de l'eau et de l'acétone dans les différents solvants mixtes étudiés .

Proportions molaires		Proportions massiques pour 100 g de mélange	
$s_{a/e}$ (*)	Fraction molaire N (acétone)	eau	acétone
2/1	0,66	13,42	86,57
1/1	0,50	23,68	76,32
1/2	0,33	38,28	61,72
1/5	0,17	60,79	39,21
1/10	0,099	75,62	24,38

(*) $s_{a/e}$ défini par le rapport nombre de moles d'acétone / nombre de moles d'eau .

L'acide perchlorique, en milieu acétonique est un acide fort [103, 114, 127]; on peut donc, comme en milieu aqueux, faire l'approximation de la dissociation totale et écrire : $[H_3O^+] = [HClO_4] = C$ dans un domaine de concentrations comprises entre 10^{-4} et 1 M. Il en est de même pour NaOH pour laquelle nous pourrons écrire : $[OH^-] = [NaOH] = C$.

Les pentes des parties linéaires des courbes $E_m = f(ph)$ et $E_m = f(poh)$ obtenues en milieu acide et basique, sont très voisines de celles obtenues dans l'eau, lorsque la fraction molaire de l'acétone dans le milieu est inférieure à 30%.

Nous indiquons dans le Tableau 23, les E^o obtenus par le calcul en extrapolant à ph = 0 les courbes $E_m = f(ph)$ et $E_m = f(poh)$ (cf. § I.3.2. 1ère partie).

Remarque :Il existe d'autres méthodes d'étalonnage des systèmes de mesure étudiés dans des mélanges hydroorganiques ou organiques. Citons notamment la méthode proposée par le National Bureau of Standards et les travaux réalisés par BATES et coll.[149], par DE LIGNY et coll.[121] entre autres.

- TABLEAU 23 -

Valeurs des potentiels de référence E° de l'électrode de verre obtenus en milieu acide, à ph = 0

- en fonction de s ($Na^+(ClO_4^-)$ donné)
- en fonction de $Na^+(ClO_4^-)$ (s donné).

s \ $Na^+(ClO_4^-)$M	0	0,5	1	2	3
acétone	783,2	668,0	644,5	646,0	662,4
2/1	529,8	485,1	470,3	480,2	532,5
1/1	451,0	420,0	417,9	433,0	499,0
1/2	410,7	406,0	407,5	419,0	458,0
1/5	410,1	407,2	406,0	410,9	442,8
1/10	407,5	409,0	410,0	417,9	445,6

Ces méthodes ne peuvent être utilisées dans le cadre de notre travail car elles ne sont prévues que pour des milieux à force ionique nulle (ou pratiquement nulle). La détermination des produits ioniques à différentes forces ioniques est donc impossible. Quant à l'extension, à partir des solutions tampons proposées, elle ne peut se concevoir sans transformations importantes de la méthode.

II.3.2.- Produits ioniques des différents solvants utilisés.

La méthode que nous avons utilisée a été décrite dans la première partie au paragraphe I.3.1. Dans le Tableau 24 nous avons noté les différentes valeurs obtenues en fonction de s et de la force ionique. Nous remarquons l'augmentation constante du pk_i du solvant lorsque le rapport $s_{a/e}$ croît, à force ionique donnée. Nous avons représenté sur les figures 30 et 31 l'évolution du pk_i en fonction de s à force ionique constante et en fonction de Na^+, à s donné. Dans ce dernier cas, les variations sont du même type que celles observées dans l'eau.

- TABLEAU 24 -

Valeurs des pk_i obtenues dans les différents milieux mixtes eau- acétone - perchlorate de sodium étudiés.

$Na^+(ClO_4^-)$M / s a/e	0	0,5	1	2	3
acétone (*)	24,0	18,1	18,0	18,2	19,0
2/1	19,3	16,2	16,1	16,4	17,1
1/1	17,0	15,4	15,3	15,5	16,3
1/2	15,4	14,7	14,5	14,8	15,5
1/5	14,4	14,1	14,0	14,2	14,7
1/10	14,2	13,9	13,9	14,0	14,5

(*) valeurs obtenues par extrapolation graphique.

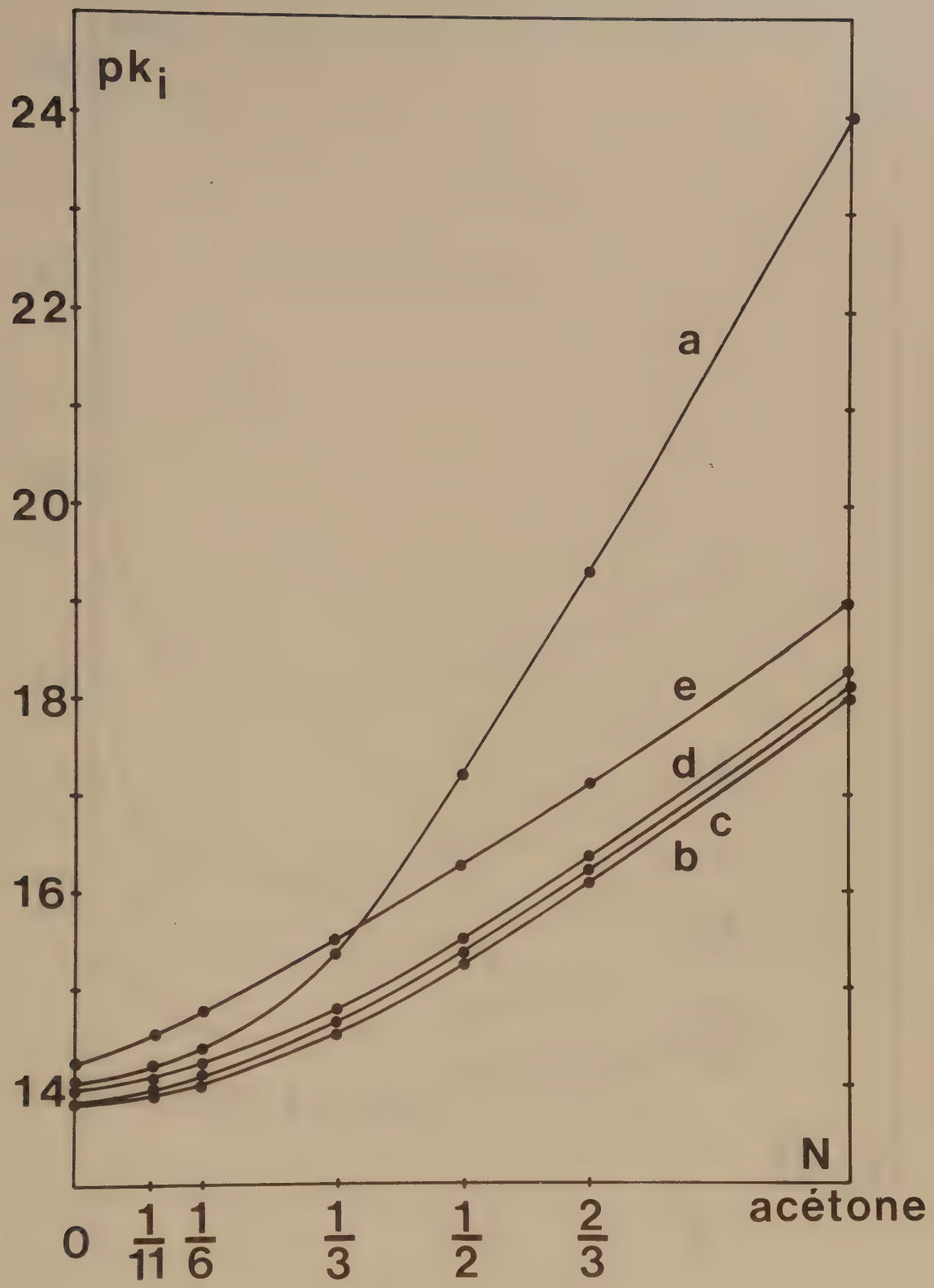


Fig. 30 - Variations du produit ionique du solvant mixte acétone - eau-$NaClO_4$ en fonction de la fraction molaire de l'acétone.

Concentrations en $NaClO_4$:

a - O M b - 0,5 M c - 1 M

d - 2 M e - 3 M

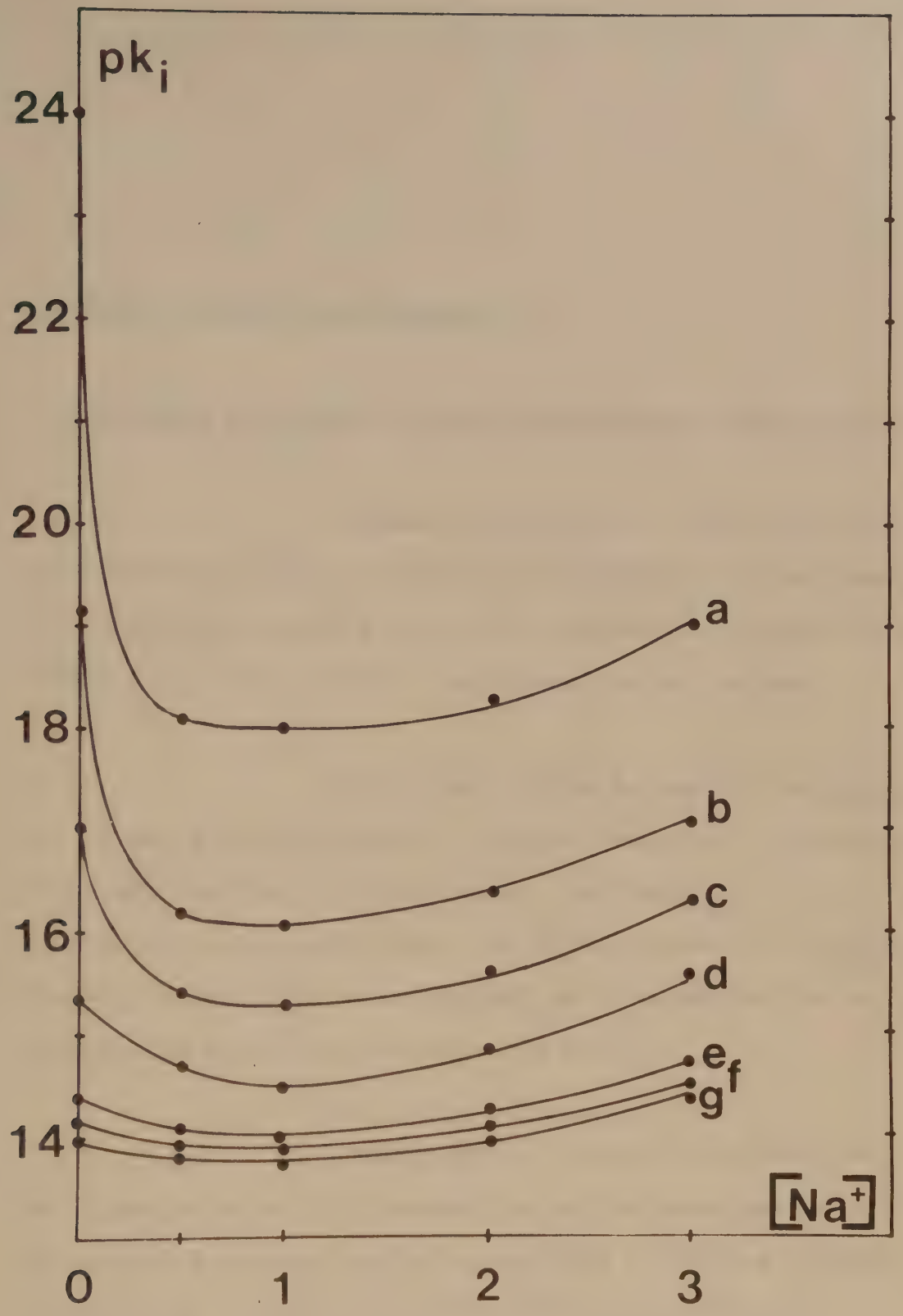


Fig. 31 - Variations du produit ionique en fonction de la concentration en $NaClO_4$ dissous dans les solvants acétone-eau :

a - acétone b - $^{s}2/1$ c - $^{s}1/1$ d - $^{s}1/2$
e - $^{s}1/5$ f - $^{s}1/10$ g - eau

II.3.3.- Réseaux expérimentaux.

- Influence du rapport molaire acétone-eau dans le solvant.

L'étude qualitative, à force ionique nulle, de l'influence des proportions d'acétone et d'eau dans le solvant mixte employé , sur les réseaux de courbes de titrage ph = $f(x)_C$ conduit aux remarques suivantes :

Dans l'eau, comme le montre la figure 32, le réseau est très aplati. Lorsque le milieu s'appauvrit en eau, les courbes se séparent et simultanément on note une translation du réseau vers les ph basiques. Ceci indique respectivement une augmentation de la condensation et une diminution de la dissociation de $HCrO_4^-$.

A cause de la solubilité décroissante du dichromate et du chromate de sodium dans ces solvants, au fur et à mesure que la proportion d'acétone augmente, les domaines de concentration étudiés sont différents.

De plus, à cause de la faible solubilité du chromate de sodium dans les mélanges riches en acétone, les réseaux correspondant aux solvants mixtes $s_{1/2}$ et $s_{1/1}$ sont incomplets.

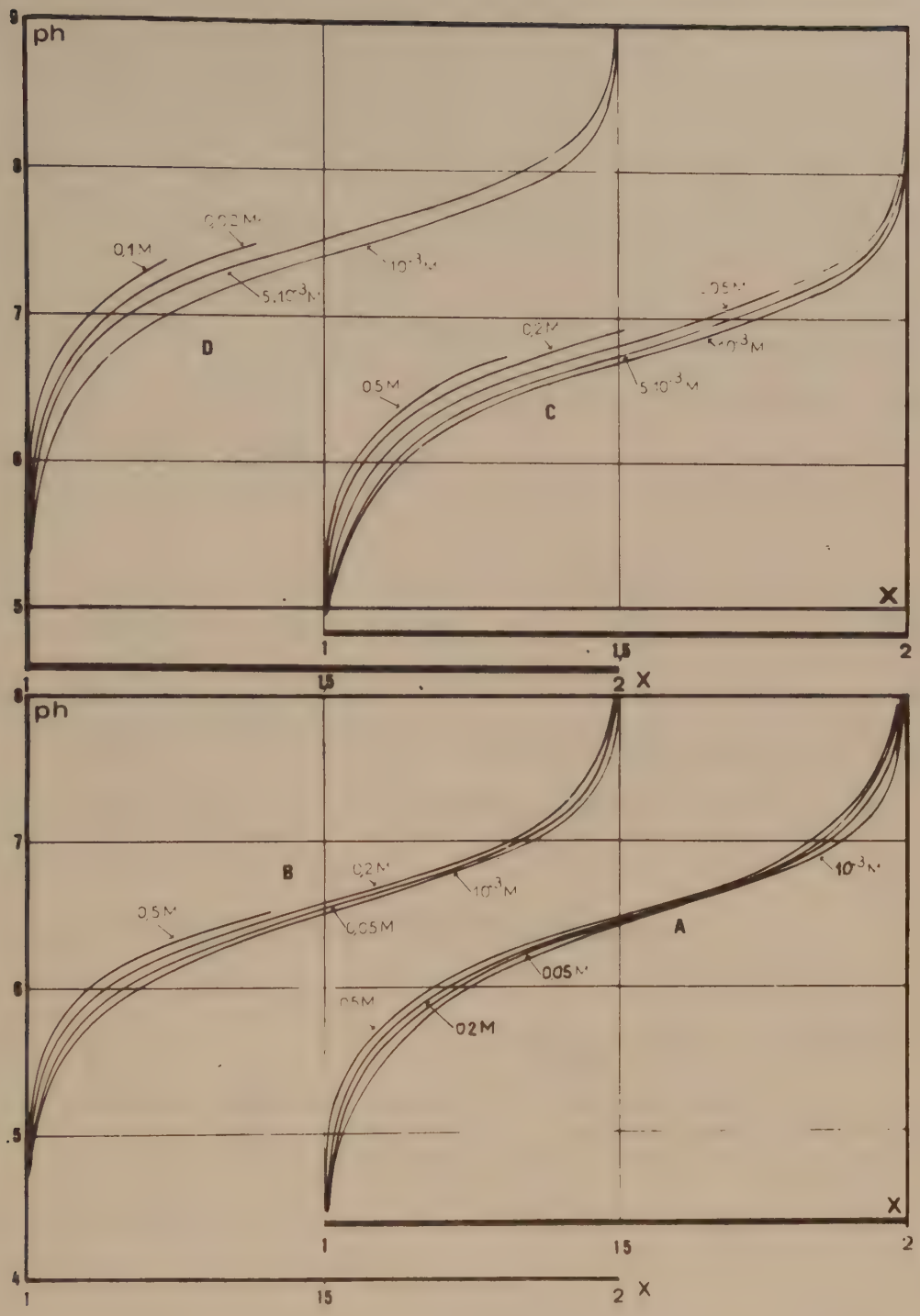


Fig. 32 - Réseaux de courbes de neutralisation ph = $f(x)_C$ obtenues à force ionique variable dans les différents milieux acétone-eau :

A - eau , B - 1/5 , C - 1/2 ; D - 1/1.

Notons l'augmentation du pk_{12} en fonction de l'accroissement de la quantité d'acétone dans le mélange (cf. Tableau 25).

Ces résultats qualitatifs , nous pouvons les retrouver à force ionique constante (cf. fig. 33 et Tableau 25) et égale sensiblement à 1M. Les phénomènes observés se produisent avec la même amplitude lorsqu'on utilise $Na^+(ClO_4^-)$ en concentration 0,5M-2M ou 3M.

- Influence de la force ionique.

Sur la figure 34 sont tracés les deux réseaux obtenus dans le solvant mixte $s_{1/2}$ (soit en poids 61,7 p. 100 d'acétone et 38,3 p.100 d'eau) effectués respectivement en milieu $Na^+(ClO_4^-)$ 1M et 3M.

En ce qui concerne le bichromate, rappelons que, dans ces conditions, la démixtion disparaît. Pour le chromate, la présence de deux phases liquides nous contraint à travailler à la limite de la démixtion. Comme précédemment, la faible solubilité du chromate de sodium fait que les réseaux sont incomplets.

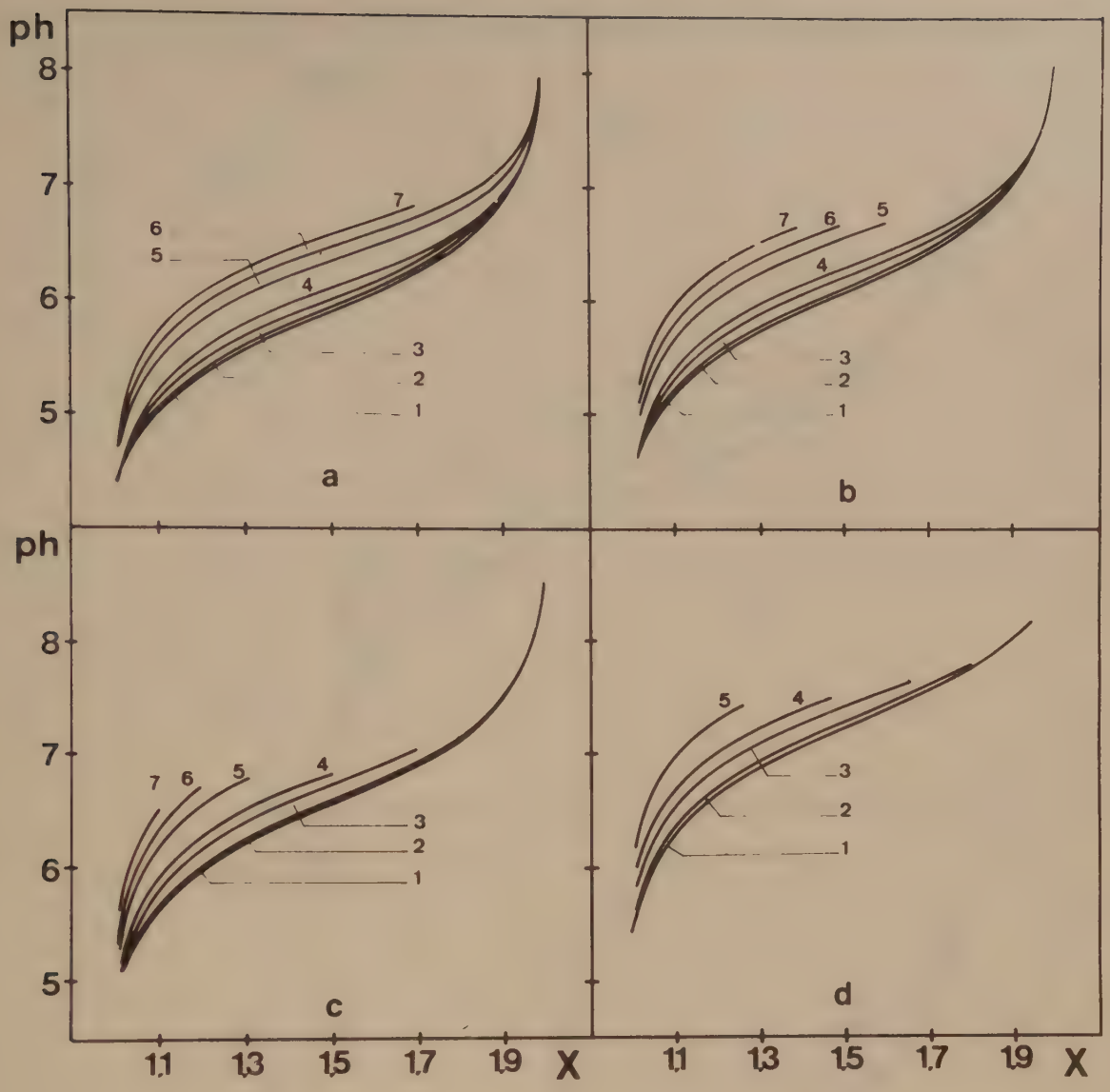


Fig. 33 - Réseaux ph = $f(x)_C$ obtenus en présence de $Na^+(ClO_4^-)1M$ dans les milieux mixtes :

a - $^S1/5$ b - $^S1/2$ c - $^S1/1$ d - $^S2/1$.

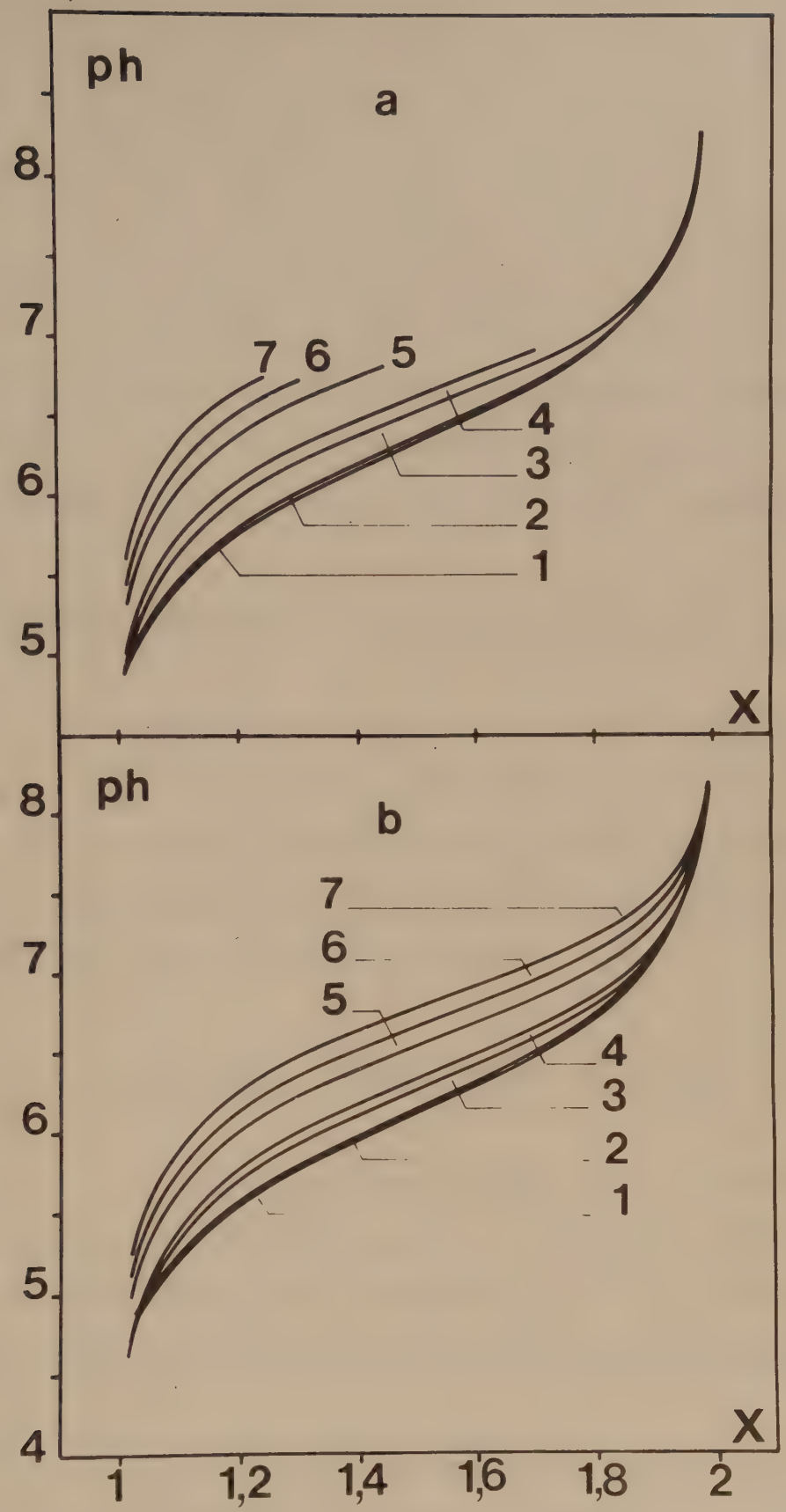


Fig. 34 - Influence de la force ionique sur les réseaux ph = f(x) $_C$ en milieu acétone-eau (^{s}1/2) .

a - $Na^+(ClO_4^-)$ 3 M b - $Na^+(ClO_4^-)$ O, 5 M .

Notons que, dans ces milieux, si la forme générale du réseau est conservée, celui-ci est déplacé vers les ph basiques et l'écart entre les courbes du réseau augmente lorsque la concentration en Na^+ augmente.

II.4.- ANALYSE DES RESULTATS.

Quel que soit le milieu étudié, nous retrouvons ici un point isohydrique [91 à 94] dont le taux, voisin de 1, est constant. Les hypothèses seront donc simplifiées et nous n'envisagerons pas d'autres espèces que celles déjà étudiées dans la première partie.

II.4.1.- Calcul des constantes d'équilibre.

Déterminées par régression non linéaire, les valeurs des constantes k_{12} et k_c relatives aux équilibres de dissociation et de condensation de l'ion hydrogénochromate sont rassemblées dans les Tableaux 25 et 26.

Des résultats obtenus, il ressort que si pk_{12} croît régulièrement lorsque la fraction molaire de l'acéton

- TABLEAU 25 -

Valeurs de la constante d'équilibre k_{12} obtenues dans les différents milieux mixtes eau- acétone - perchlorate de sodium étudiés.

$Na^+(ClO_4^-)$ mol/l / solvant s	0	0,5	1	2	3
eau	$3,63.10^{-7}$(*)	$(1,375 \pm 0,010)10^{-6}$	$(1,474 \pm 0,010)\ 10^{-6}$	$(1,433 \pm 0,011)10^{-6}$	$(1,144 \pm 0,009)10^{-6}$
1/5	$3,31.10^{-7}$(*)	$(1,168 \pm 0,008)10^{-6}$	$(1,224 \pm 0,009)\ 10^{-6}$	$(1,090 \pm 0,008)10^{-6}$	$(9,120 \pm 0,032)10^{-7}$
1/2	$2,04.10^{-7}$(*)	$(7,177 \pm 0,021)10^{-7}$	$(7,876 \pm 0,026)\ 10^{-7}$	$(6,095 \pm 0,057)10^{-7}$	$(4,751 \pm 0,050)10^{-7}$
1/1	$3,98.10^{-8}$(*)	$(2,772 \pm 0,022)10^{-7}$	$(2,863 \pm 0,034)\ 10^{-7}$	$(1,935 \pm 0,025)10^{-7}$	$(1,231 \pm 0,021)10^{-7}$
2/1	$6,31.10^{-9}$(*)	$(5,900 \pm 0,042)10^{-8}$	$(6,116 \pm 0,087)\ 10^{-8}$	$(4,198 \pm 0,010)10^{-8}$	$(1,938 \pm 0,039)10^{-7}$

(*) Valeurs du pk_{12} obtenues graphiquement au taux de demi-neutralisation de la solution la "plus diluée" en Cr. [7].

TABLEAU 26

Valeurs de la constante d'équilibre k_c obtenues dans les différents milieux mixtes eau - acétone - perchlorate de sodium, étudiés.

$Na^+(ClO_4^-)$ mol/l / $s_{a/e}$	0	0,5	1	2	3
eau	35,5 (*)	67,2 ± 1,7	91,0 ± 2,3	117,9 ± 3,0	133,6 ± 3,2
1/5	39,8 (*)	72,6 ± 1,7	95,5 ± 2,3	125,6 ± 2,9	158,0 ± 3,2
1/2	42,6 (*)	79,8 ± 1,8	122,4 ± 3,5	157,5 ± 5,1	208,3 ± 7,7
1/1	55,0 (*)	113,2 ± 2,8	185,6 ± 9,0	292,4 ± 1,3	419,8 ± 3,0
2/1	79,5 (*)	187,0 ± 8,1	288,6 ±15,5	500,8 ±46,4	712,6 ±48,6

(*) valeurs obtenues par extrapolation graphique.

croît dans le mélange (fig.35), les variations enregistrées en fonction de la concentration en Na^+ passent par un minimum qui se situerait entre 0,5 et 1 M en Na^+ (fig.36).

La constante k_c évolue plus régulièrement (fig.37 et 38).

II.4.2.- Influence du rapport molaire acétone/eau sur la composition de la solution.

En utilisant les équations dérivant de la loi d'action de masse appliquées aux équilibres (9) et (10) nous pouvons calculer, à partir des valeurs de k_{12} et k_c les concentrations relatives des espèces en fonction du rapport s pour un taux X et pour une concentration analytique de 10^{-3} mol/l en Cr. Comme nous le constatons dans le Tableau 27, le pourcentage de CrO_4^- est indépendant du milieu alors que la concentration de $HCrO_4^-$ diminue pendant que celle de $Cr_2O_7^{2-}$ augmente lorsque le milieu devient plus riche en acétone. Ces résultats donnés en milieu $Na^+(ClO_4^-)=1$ sont également valables pour les autres concentrations en Na^+ étudiées.

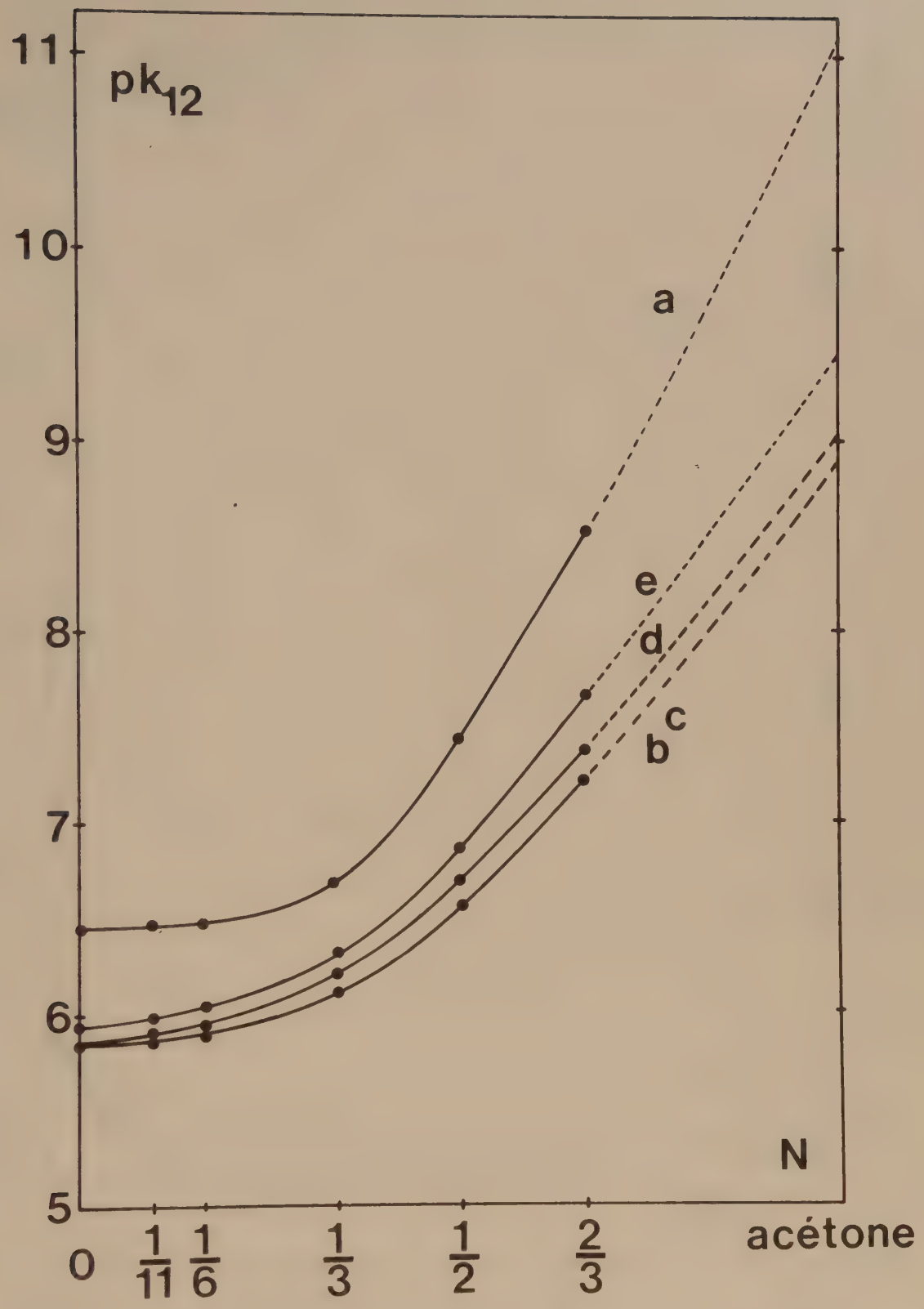


Fig. 35 - Effet de la composition du solvant sur la dissociation de l'ion hydrogénochromate, en fonction de la concentration en $NaClO_4$:

a - force ionique variable b - O,5 M c - 1 M

d - 2 M e - 3 M .

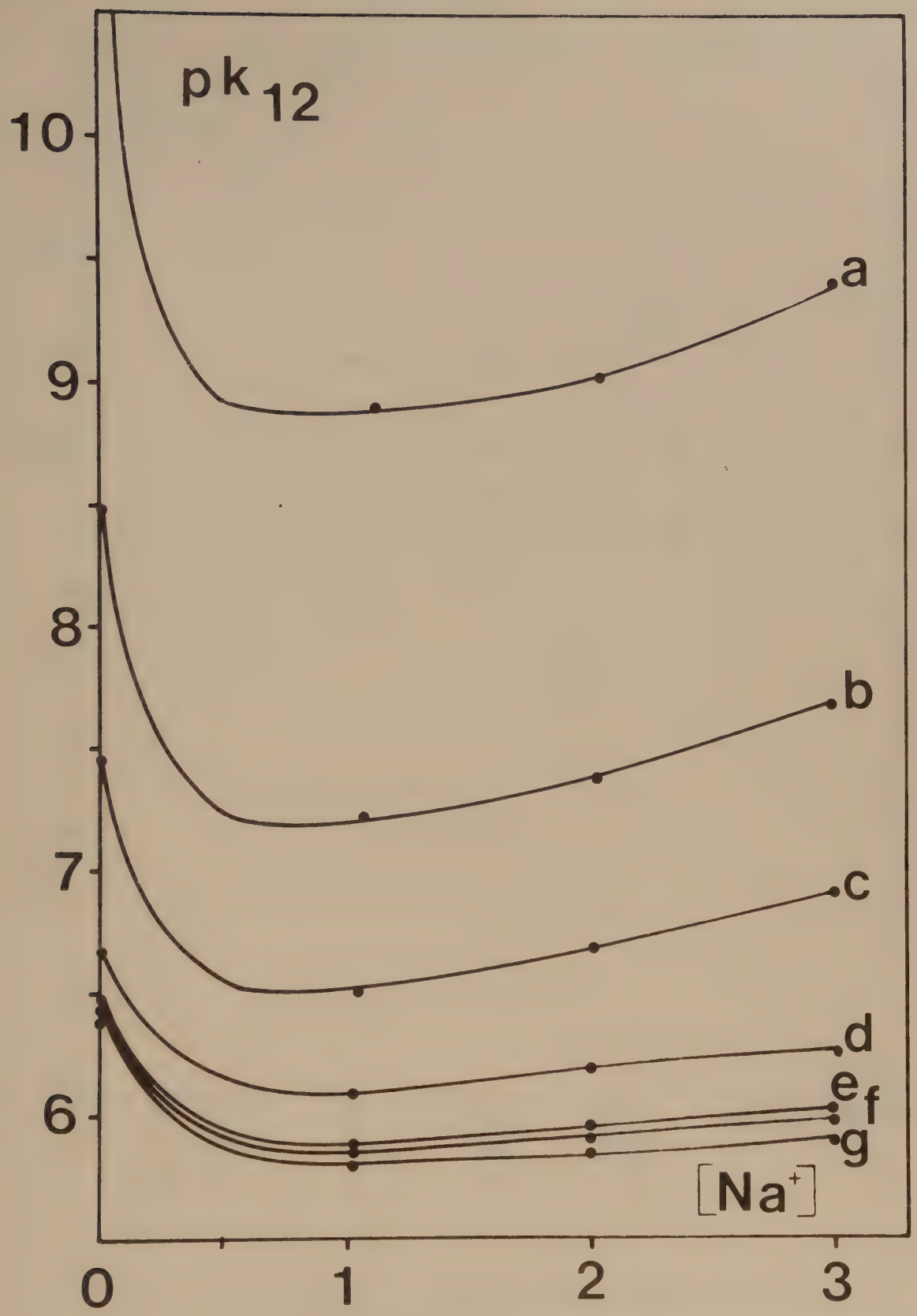


Fig. 36 - Variation du pk_{12} en fonction de la concentration en $NaClO_4$ dissous dans les milieux mixtes acétone-eau :
a - acétone b - $^{s}2/1$ c - $^{s}1/1$ d - $^{s}1/2$
e - $^{s}1/5$ f - $^{s}1/10$ g - eau .

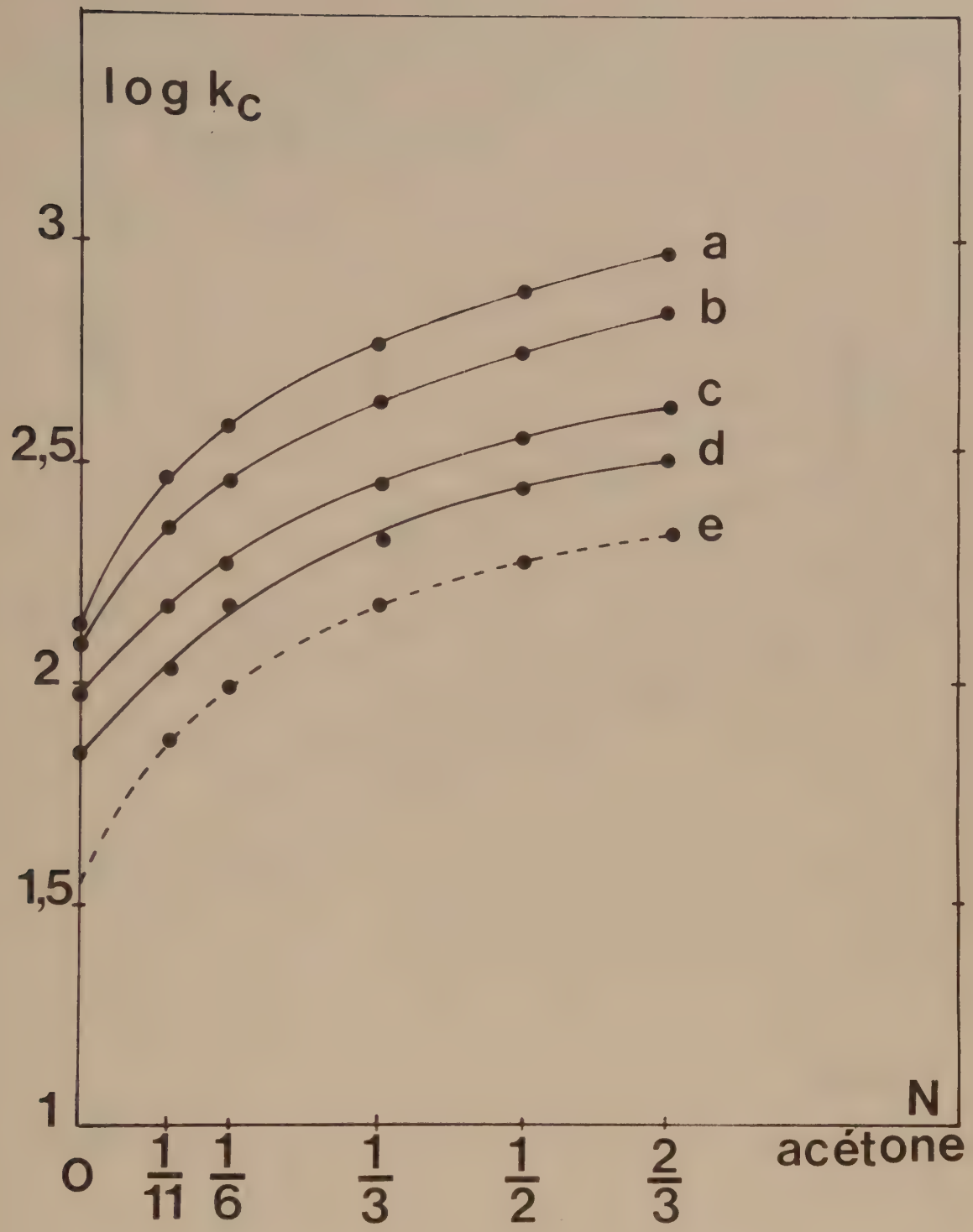


Fig. 37 - Influence de la composition du solvant mixte acétone-eau sur la condensation de l'ion hydrogénochromate en fonction de la concentration en $NaClO_4$.

a - 3 M b - 2 M c - 1 M d - 0, 5 M

e - O M (valeurs obtenues par extrapolation).

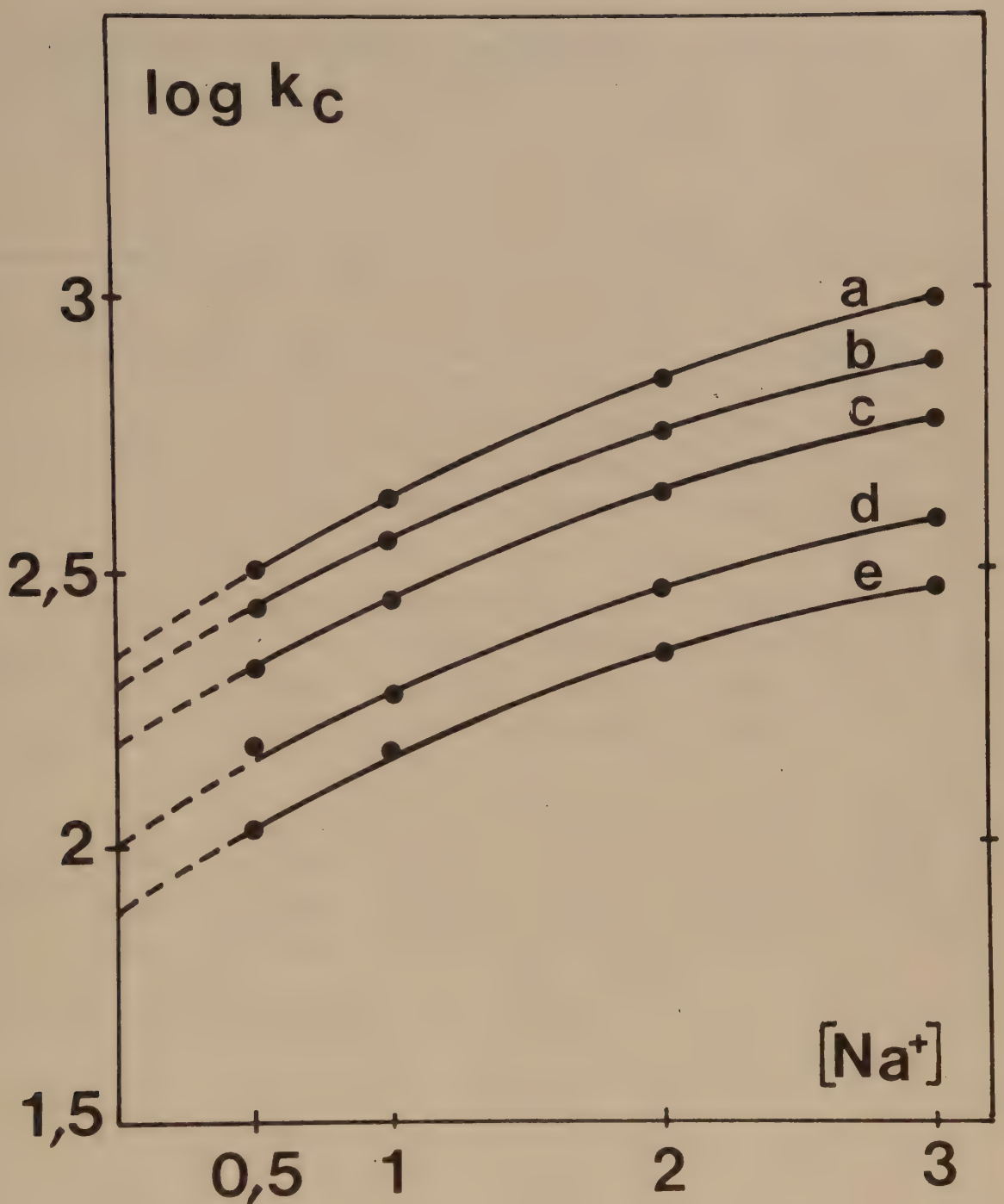
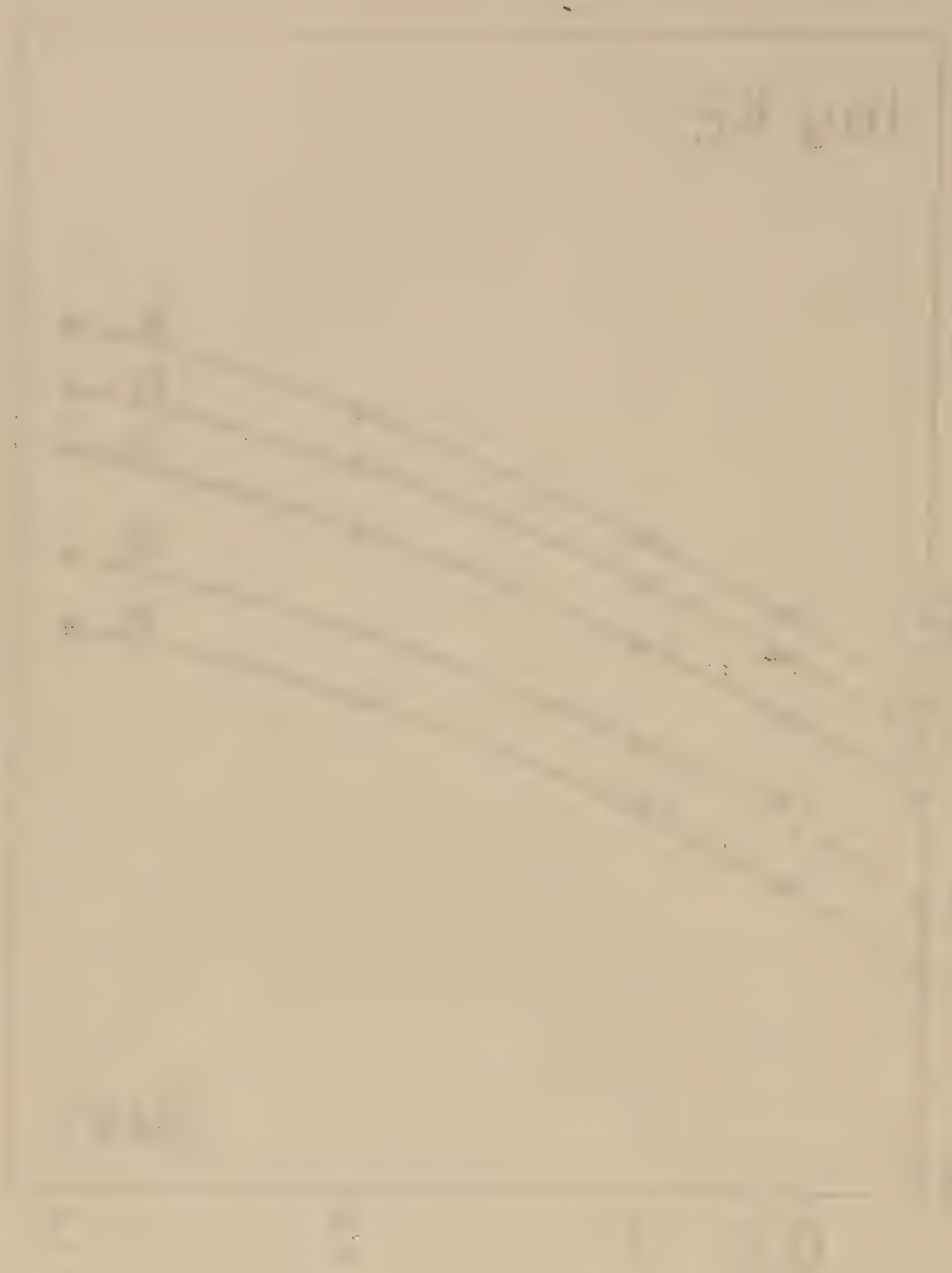


Fig. 38 - Variation de log k_c en fonction de la concentration en $NaClO_4$ dissous dans les milieux mixtes acétone-eau.
a - $^{s}2/1$ b - $^{s}1/1$ c - $^{s}1/2$
d - $^{s}1/5$ e - eau .

Concentrations relatives des espèces en fonction de X et de s pour $C=10^{-3}$ mol/l en milieu eau- acétone - $Na^{+}(ClO_4^{-})$ 1 mol/l .

	X / s	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9
C_{11}/C	1/5	0,786	0,630	0,469	0,290	0,101
	1/2	0,762	0,615	0,460	0,290	0,101
	1/1	0,770	0,621	0,463	0,292	0,102
	2/1	0,656	0,542	0,412	0,270	-
C_{12}/C	1/5	0,096	0,293	0,489	0,693	0,897
	1/2	0,095	0,292	0,488	0,690	0,896
	1/1	0,095	0,292	0,488	0,689	0,895
	2/1	0,096	0,289	0,491	0,688	-
$2C_{22}/C$	1/5	0,118	0,077	0,042	0,017	0,002
	1/2	0,143	0,093	0,052	0,020	0,003
	1/1	0,135	0,087	0,049	0,019	0,003
	2/1	0,248	0,169	0,097	0,042	-

II.4.3.- Influence de la force ionique sur la composition de la solution.

Dans le Tableau 28 nous avons indiqué les valeurs des concentrations relatives en milieu $s_{1/2}$ à 1M, 2M et 3M en Na^+ (ClO_4^-). Les mêmes remarques que précédemment peuvent être faites en ce qui concerne C_{12}/C dont la variation en fonction de $Na^+(ClO_4^-)$ pour un taux X donné est pratiquement nulle.

Quant à la diminution de la concentration relative de l'espèce monomère $HCrO_4^-$, pour un taux donné, lorsque la force ionique du milieu croît, elle s'accompagne de l'accroissement de la proportion de l'espèce $Cr_2O_7^{2-}$.

Cet effet est le même quel que soit le milieu mixte envisagé.

II.4.4.- Influence du taux de neutralisation.

Lorsque le taux de neutralisation augmente, seule la proportion de l'espèce CrO_4^{2-} croît notablement, quelle que soit la concentration analytique, la composition

- TABLEAU 28 -

Concentrations relatives des espèces en fonction de X et de la concentration en $Na^+(ClO_4^-)$ dans le solvant mixte eau- acétone ($s_{1/2}$) pour C=0,2 M.

	X $Na^+ClO_4^-$) mol/l	1,1	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9
C_{11}/C	0,5	0,153	0,144	0,124	0,099	0,067	0,044
	1	0,126	0,119	0,102			
	2	0,112	0,105				
	3	0,098	0,093				
C_{12}/C	0,5	0,096	0,193	0,388	0,590	0,792	0,894
	1	0,097	0,191	0,386			
	2	0,096	0,194				
	3	0,095	0,192				
$2C_{22}/C$	0,5	0,751	0,663	0,488	0,311	0,141	0,062
	1	0,777	0,690	0,512			
	2	0,792	0,701				
	3	0,807	0,715				

du mélange s et la force ionique du milieu. Pour l'espèce $Cr_2O_7^{2-}$, la décroissance de sa concentration relative sera d'autant plus rapide que la concentration analytique de la solution sera plus importante, quel que soit le milieu. Ce sera l'inverse pour l'espèce $HCrO_4^-$ dont les proportions dans la solution diminuent d'autant plus vite que la concentration analytique est plus faible.

II.5.- CONCLUSION.

Bien que nous n'ayons pas eu à faire intervenir des espèces autres que celles envisagées en milieu aqueux il est incontestable que la nature du milieu influence les équilibres de dissociation et de condensation de l'ion hydrogénochromate.

D'une manière générale nous pouvons dire que lorsque le milieu s'appauvrit en eau, la dissociation de $HCrO_4^-$ rétrograde alors que la condensation progresse. Ceci semble conforme aux prévisions que nous avions pu faire .

Dans tous les milieux étudiés, nous avons calculé les constantes k_{12} et k_c par régression non linéaire et déterminé l'influence du solvant sur la composition de la solution.

En résumé, nous constatons que l'augmentation de la quantité d'acétone dans le milieu mixte ainsi que l'accroissement de la force ionique, agissent dans le même sens sur les équilibres étudiés.

- CHAPITRE III -

ETUDE POTENTIOMETRIQUE DES EQUILIBRES DE DISSSOCIATION ET DE CONDENSATION DE L'ION HYDROGENOCHROMATE DANS LES MILIEUX EAU-DIMETHYLSULFOXYDE-PERCHLORATE DE SODIUM à 25°C

III.1.- INTRODUCTION.

Le diméthylsulfoxyde, $(CH_3)_2SO$, est un solvant de plus en plus utilisé en chimie organique et inorganique de par ses propriétés physicochimiques assez remarquables. Il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement du système chromate-dichromate de sodium dans ce solvant aprotique, comme l'acétone.

Cependant, étant donné la trop faible solubilité des sels de taux 1 et 2 dans le DMSO "pur", il ne nous a pas

été possible d'effectuer de mesures potentiométriques. C'est pourquoi, comme précédemment, les valeurs que nous donnerons dans le DMSO pur seront des valeurs obtenues par extrapolation graphique à partir des résultats calculés dans des mélanges DMSO-eau.

D'autre part, afin de réaliser une étude plus complète , nous avons étudié l'influence de la force ionique sur les équilibres de dissociation et de condensation de $HCrO_4^-$ dans différents milieux mixtes eau-DMSO. Dans le Tableau 29 nous avons noté les pourcentages molaires et massiques des mélanges utilisés.

Sans revenir sur l'appareillage ni sur la technique de "titrodilution" à volume et concentration constants déjà exposés, nous donnerons les résultats expérimentaux obtenus dans les différents cas.

III.2.- RESULTATS.

III.2.1.- Potentiels de référence du système de mesure dans les mélanges utilisés.

Il est nécessaire d'étalonner l'électrode de

- TABLEAU 29 -

Pourcentage en moles et en masses de l'eau et du DMSO dans les différents mélanges étudiés.

Pourcentages molaires		Pourcentages massiques pour 100 g.de mélange	
$s^{(*)}_{DMSO/eau}$	Fractions molaires	eau	DMSO
2/1	0,66	10,33	89,66
1/1	0,55	18,74	81,26
1/2	0,33	31,56	68,44
1/5	0,17	53,55	46,45
1/10	0,099	69,80	30,25

(*) $s_{DMSO/eau}$: solvant défini par le rapport du nombre de moles de DMSO au nombre de moles d'eau.

verre utilisée car, sans précaution, une évolution assez rapide en fonction du temps est constatée surtout dans les milieux riches en DMSO. C'est pourquoi l'électrode doit être conservée dans de l'eau de ph légèrement acide.

Notons également que dans les milieux riches en DMSO ($s_{1/1}$, $s_{2/1}$) les équilibres sont plus lents à s'établir qu'en présence d'acétone (jusqu'à 25 minutes dans le milieu $s_{2/1}$).

La méthode des dilutions de solutions d'acide perchlorique et de soude est identique à celle utilisée dans les solvants eau-acétone-$NaClO_4$.

Remarque : Le DMSO absorbe facilement l'eau atmosphérique. Les mesures doivent être faites dans un vase de mesure parfaitement étanche. Un lent courant d'azote très pur, empêche la carbonatation des solutions diluées.

Les valeurs des potentiels de référence E^o obtenus par extrapolation en zone acide à ph = 0 sont consignées dans le Tableau 30. Il est possible de suivre l'évolution de E^o en fonction de N (fraction molaire de DMSO dans le mélange DMSO-eau) pour les différentes forces ioniques utilisées.

- TABLEAU 30 -

Potentiels de référence E° (en mV) de l'électrode de verre à ph = O, en milieu DMSO-eau- $NaClO_4$, à 25°c:

- en fonction de s ($Na^+(ClO_4^-)$ donné)
- en fonction de Na^+ (ClO_4^-) (s donné)

$s_{DMSO/eau}$ \ $Na^+(ClO_4^-)$ M	0	0,5	1	2	3
2/1	304,3	287,6	377,2		
1/1	325,0	309,7	300,4	293,2	
1/2	354,2	345,4	336,5	333,7	356,3
1/5	393,5	384,8	381,0	380,4	398,0
1/10	407,4	405,0	398,1	399,1	412,7

III.2.2.- Produits ioniques des différents milieux mixtes étudiés.

Par application de la relation (8) nous avons calculé les produits ioniques (k_i) relatifs à tous les mélanges envisagés (Tableau 31).

A cause de la faible solubilité du perchlorate de sodium dans les milieux riches en DMSO ($s_{1/1}$ et $s_{2/1}$), le tableau n'a pu être complété.

Ces résultats montrent une augmentation régulière du pk_i en fonction de la fraction molaire du DMSO (N), quelle que soit la concentration en $Na^+(ClO_4^-)$ de la solution (fig.39). Au contraire, si nous suivons les variations du pk_i en fonction de la concentration en Na^+, nous constatons un minimum situé en 0,5 et 1 mol/l en Na^+ (fig.40). Ce phénomène a déjà été observé dans l'eau (cf. Tableau 4 et fig.7) [57,58] et dans les milieux mixtes eau-acétone (cf. Tableau 24 et fig.31).

Nous notons également que les variations du pk_i en fonction de N sont ici plus importantes que dans les milieux mixtes acétone-eau.

- TABLEAU 31 -

Valeurs des produits ioniques (pk_i) des différents milieux mixtes eau- DMSO - $NaClO_4$, à 25° C.

$Na^+(ClO_4^-)M$ $s_{DMSO/eau}$	0	0,5	1	2	3
DMSO	30 (*)	25(*)	22,4 (*)		
2/1	20,6	18,4	17,6		
1/1	17,6	16,5	16,0		
1/2	15,7	15,2	15,0	15,3	15,9
1/5	14,6	14,3	14,2	14,4	14,9
1/10	14,8	$14,0_5$	14,0	14,2	14,5

(*) valeurs obtenues par extrapolation [132,146,150,151,152]
Elles sont en accord avec celles données par HALLÉ et DAS,KUNDU.

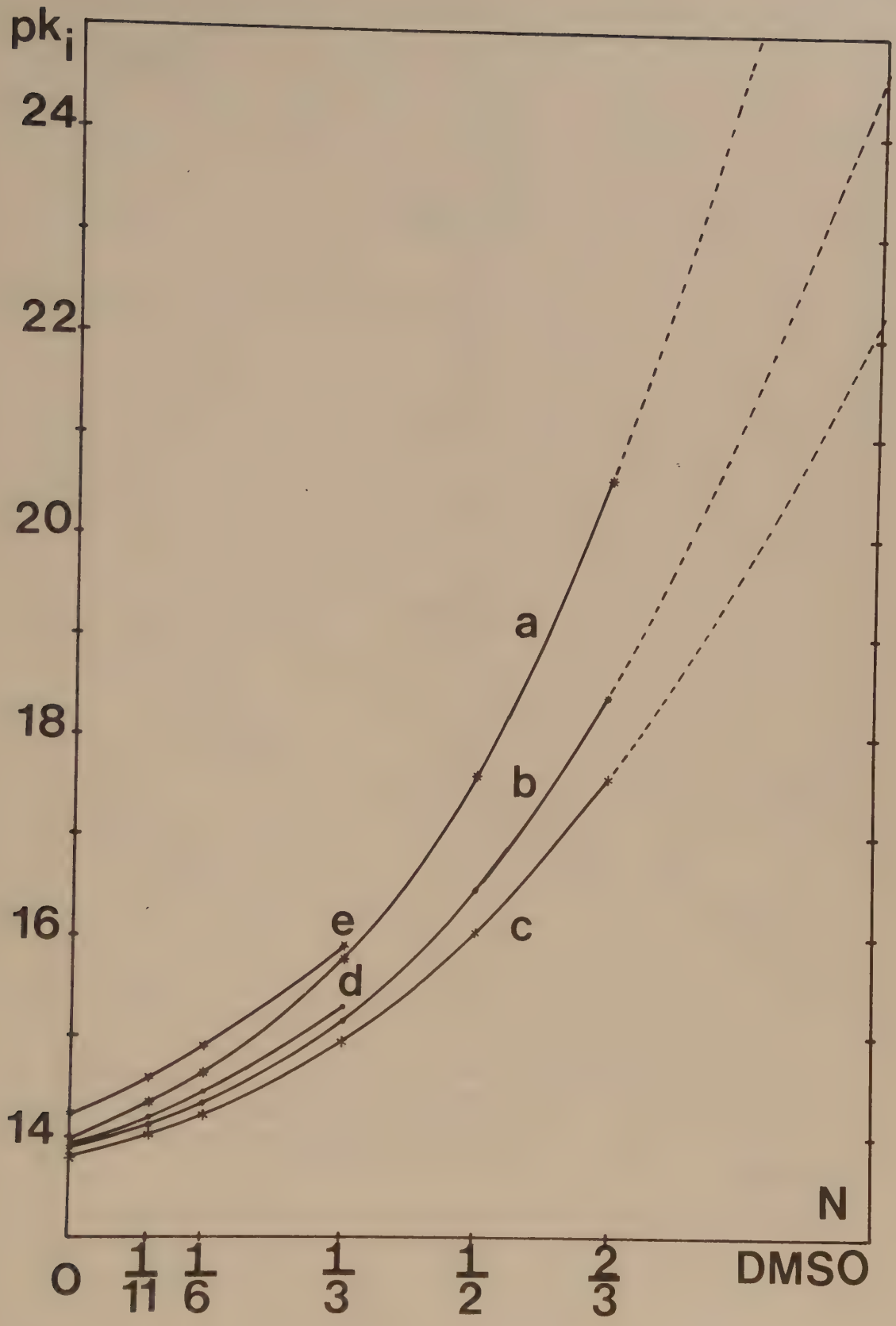


Fig. 39 - Evolution du produit ionique du solvant mixte DMSO-eau-$NaClO_4$ en fonction de la fraction molaire de DMSO en milieu $NaClO_4$:

a - force ionique variable b - 0,5 M

c - 1 M d - 2 M e - 3 M

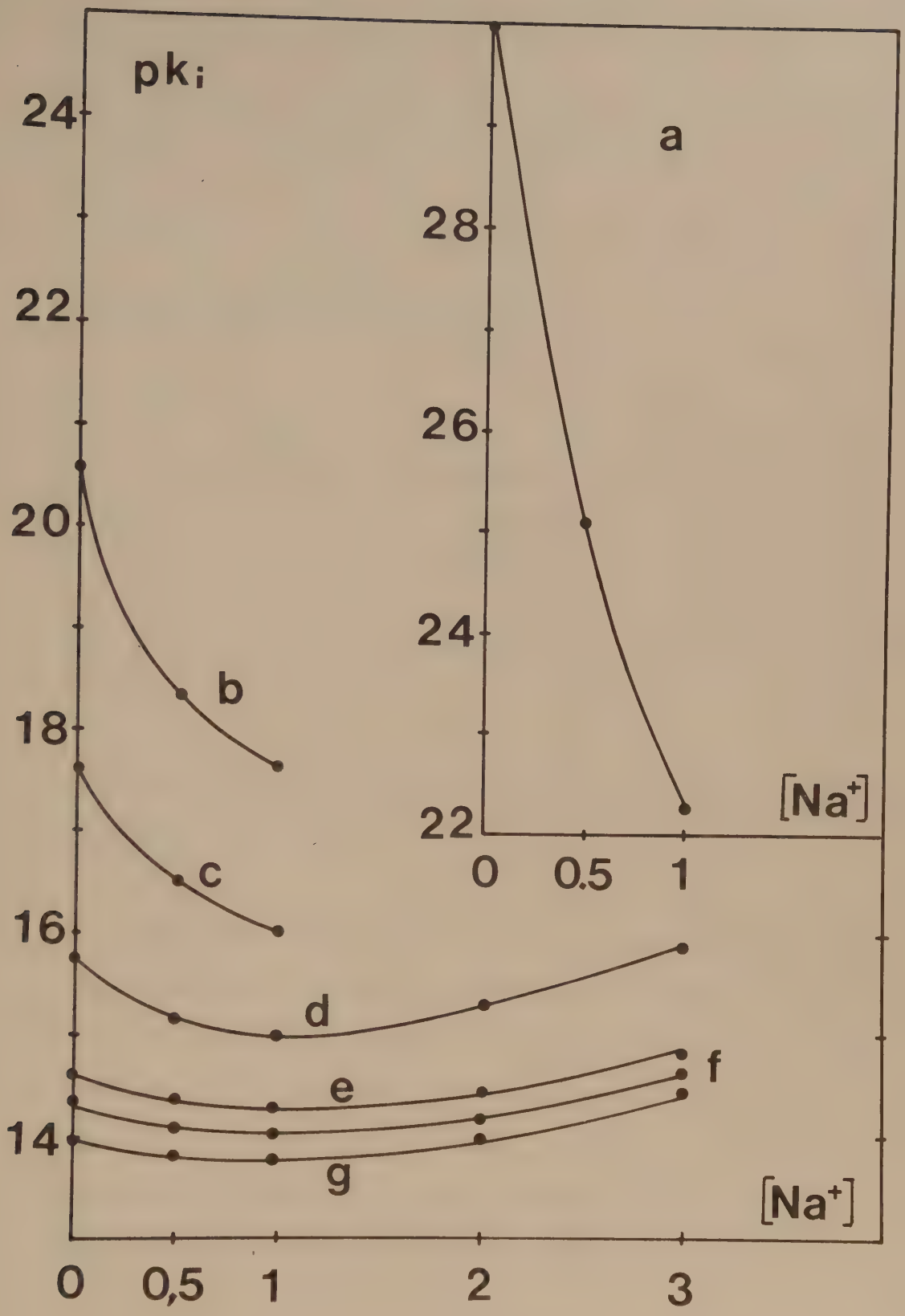


Fig. 4O - Influence de la concentration en $NaClO_4$ sur le produit ionique du solvant mixte DMSO-eau pour les rapports molaires :

a - DMSO b - $^{s}2/1$ c - $^{s}1/1$ d - $^{s}1/2$

e - $^{s}1/5$ f - $^{s}1/10$ g - eau .

II.2.3.- Réseaux expérimentaux.

Comme nous l'avons vu (§ I.3.- 2ème partie), dans le cas des mélanges eau-DMSO et eau-DMSO-$NaClO_4$, il n'y a jamais eu apparition du phénomène de démixtion, même dans le cas du chromate de sodium, sauf en présence de $NaClO_4$ et seulement pour des concentrations en $NaClO_4$ comprises entre 0,6 et 1 mol/l.

- Etude de l'influence du rapport molaire eau-DMSO dans le mélange.

Comme dans le cas des mélanges eau-acétone, en l'absence de $NaClO_4$, les mêmes observations peuvent être faites sur les réseaux de courbes de titrage $ph=f(x)_C$: élargissement du réseau et déplacement vers les ph basiques lorsque le milieu s'enrichit en DMSO, domaine de concentrations encore plus restreint. Les réseaux correspondant à $s_{1/2}$, $s_{1/1}$ et $s_{2/1}$ présentent des courbes incomplètes.

Nous y observons également l'augmentation du pk_{12} en fonction de N (cf. Tableau 32).

TABLEAU 32

Valeurs de la constante d'équilibre k_{12} obtenues dans différents milieux mixtes eau- diméthylsulfoxyde - perchlorate de sodium

$Na^+(ClO_4^-)$ / $s_{DMSO/eau}$	0	0,5	1	2	3
1/10	$1,99.10^{-7}$(*)	$(8,461 \pm 0,068)10^{-7}$	$(9,076 \pm 0,079)10^{-7}$	$(6,707 \pm 0,066)10^{-7}$	$(4,305 \pm 0,046)10^{-7}$
1/5	$1,26.10^{-7}$(*)	$(5,084 \pm 0,047)10^{-7}$	$(5,830 \pm 0,054)10^{-7}$	$(3,515 \pm 0,041)10^{-7}$	$(1,925 \pm 0,025)10^{-7}$
1/2	$2,29.10^{-8}$(*)	$(1,181 \pm 0,012)10^{-7}$	$(1,354 \pm 0,017)10^{-7}$	$(6,640 \pm 0,104)10^{-8}$	$(2,480 \pm 0,046)10^{-8}$
1/1	$2,51.10^{-9}$(*)	$(1,311 \pm 0,019)10$	$(1,574 \pm 0,029)10^{-8}$		
2/1	$1,0.\ 10^{-10}$(*)	$(8,257 \pm 0,25)\ 10^{-10}$	$(5,883 \pm 0,013)10^{-10}$		

(*) Valeurs obtenues graphiquement au taux de demi-neutralisation (x=1,5) de la solution la "plus diluée" [94].

Ces résultats qualitatifs peuvent être observés avec la même amplitude aux différentes forces ioniques (0,5M, 1M, 2M et 3M en Na^+ (ClO_4^-) comme le montre la figure 41 où nous avons représenté, pour Na^+ = 1M, les réseaux obtenus dans les mélanges $s_{1/10}$, $s_{1/5}$, $s_{1/2}$ et $s_{1/1}$.

Nous pouvons donc prévoir, comme précédemment, une augmentation de la dissociation et de la condensation de l'ion hydrogénochromate lorsque s augmente.

- Etude qualitative de l'influence de la force ionique.

Dans le solvant mixte $s_{1/5}$, comme le montre la figure 42, si l'allure générale du réseau est conservée, celui-ci est déplacé vers le ph basique lorsque [Na^+] augmente.

Dans le même temps, l'écart entre les courbes croît. On peut donc, à priori, conclure que l'augmentation de la force ionique produit les mêmes effets que l'augmentation de s sur la disssociation et la condensation de $HCrO_4^-$.

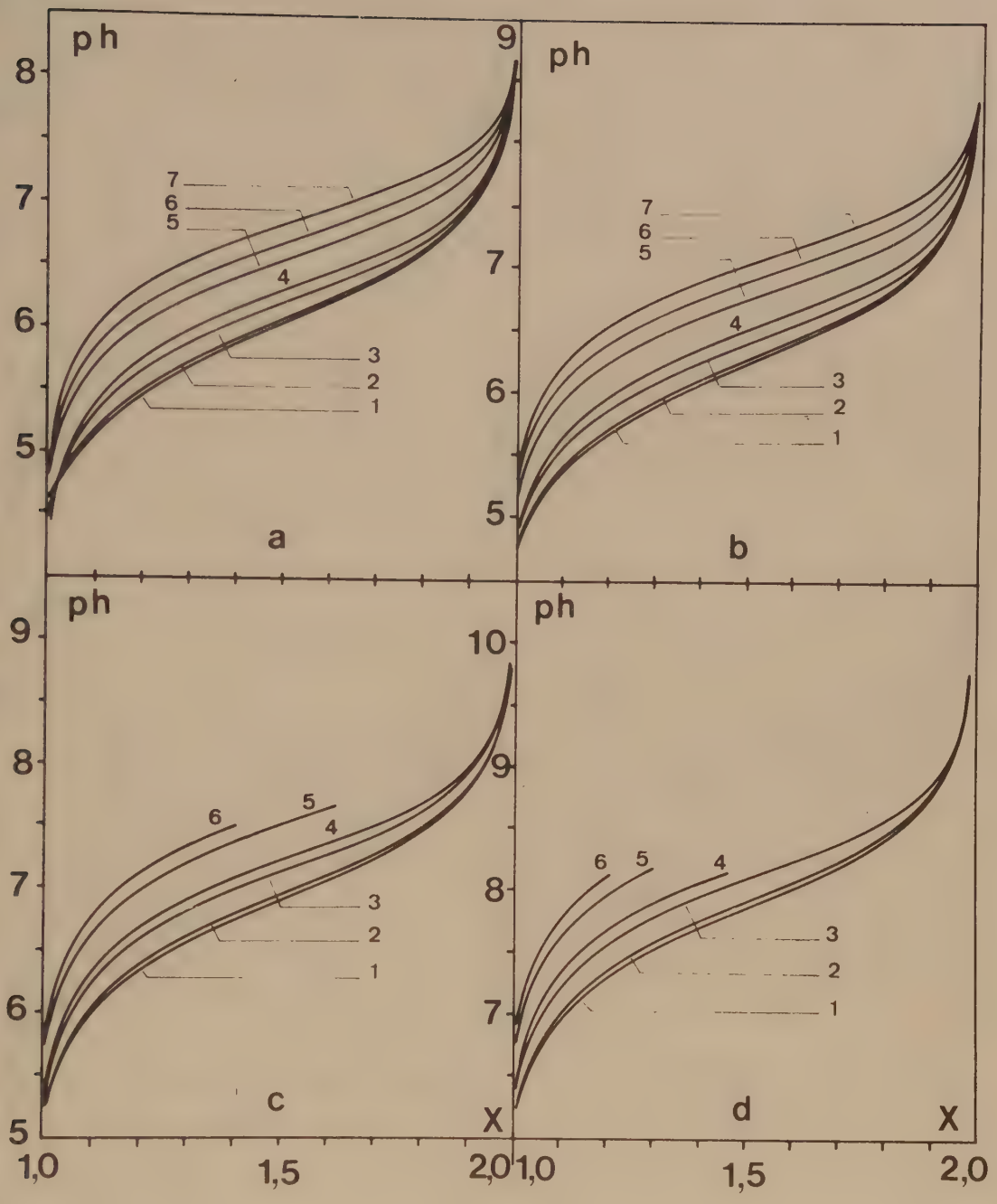


Fig. 41 - Réseaux de courbes de neutralisation ph=f(x)$_C$ en milieu mixte DMSO - eau - $Na^+(ClO_4^-)$ 1 M,

a - $^s1/10$ b - $^s1/5$ c - $^s1/2$ d - $^s1/1$

Concentrations analytiques en Cr(VI)

1 - 5.10^{-4}M 2 - 10^{-3}M 3 - 5.10^{-3}M 4 - 10^{-2} M

5 - 5.10^{-2}M 6 - 0,1 M 7 - 0,2 M,

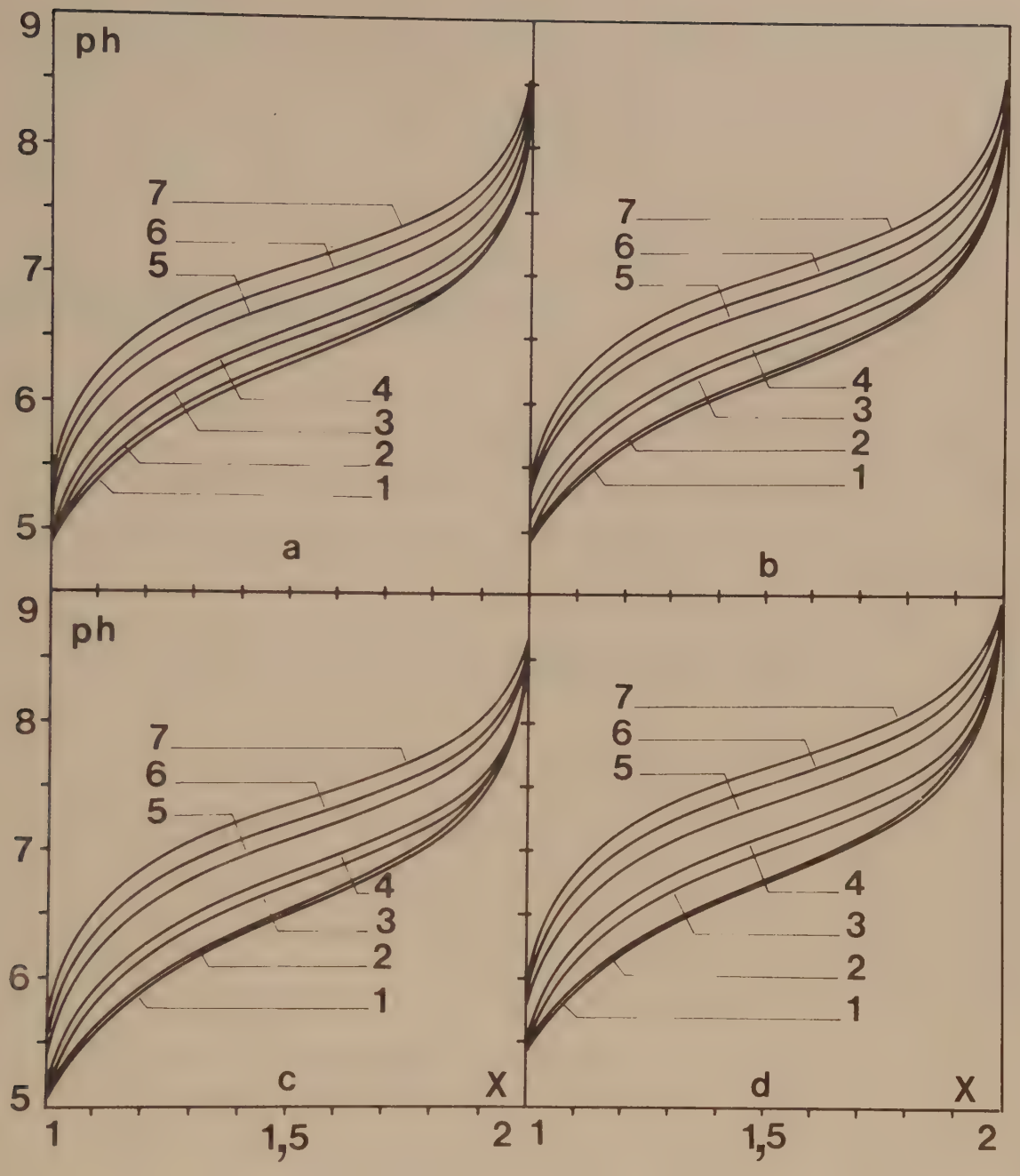


Fig. 42 - Influence de la force ionique sur les réseaux ph=f(x)$_C$
en milieu DMSO - eau :$\left(^s\ 1/5\right)$

a - 0, 5 M b - 1 M c - 2 M d - 3 M

III.3.- INTERPRETATION DES RESULTATS.

Comme nous l'avons signalé en milieu eau-acétone, nous retrouvons un point isohydrique dont le taux x_i est également indépendant de s et de $[Na^+]$.

III.3.1.- Calcul des constantes d'équilibre.

A partir donc des deux seuls équilibres (9) et (10) et en utilisant les équations (15) et (16), nous avons, à l'aide du même programme de calcul par régression non linéaire déterminé les valeurs des constantes k_{12} et k_c, dans chaque milieu étudié. Les valeurs finalement obtenues sont mentionnées dans les Tableaux 32 et 33.

Nos hypothèses semblent avoir été vérifiées puisque la constante de dissociation k_{12} décroît régulièrement et que k_c (constante de condensation) croît lorsque la fraction de DMSO augmente, à J donné.

Ces variations du pk_{12} et du $\log k_c$ sont respectivement représentées sur les figures 43-44-45 et 46.

- TABLEAU 33 -

Valeurs de la constante d'équilibre k_c obtenues dans différents milieux mixtes eau - diméthylsulfoxyde - perchlorate de sodium .

$Na^+(ClO_4^-)$ / $S_{DMSO/eau}$	0	0,5	1	2	3
1/10	76,2 (*)	107,9 ± 2,7	148,0 ± 3,8	216,7 ± 6,0	279,3 ± 8,3
1/5	101,1 (*)	145,8 ± 4,0	183,5 ± 4,9	273,2 ± 8,8	365,6 ± 12,6
1/2	153,6 (*)	216,5 ± 7,73	284,0 ±11,4	440,6 ± 22,5	579,7 ± 32,2
1/1	191,4 (*)	288,9 ± 15,9	371,6 ±25,0		
2/1	222,8 (*)	395,9 ± 87,9	447,5 ±91,0		

(*) Valeurs obtenues par extrapolation graphique.

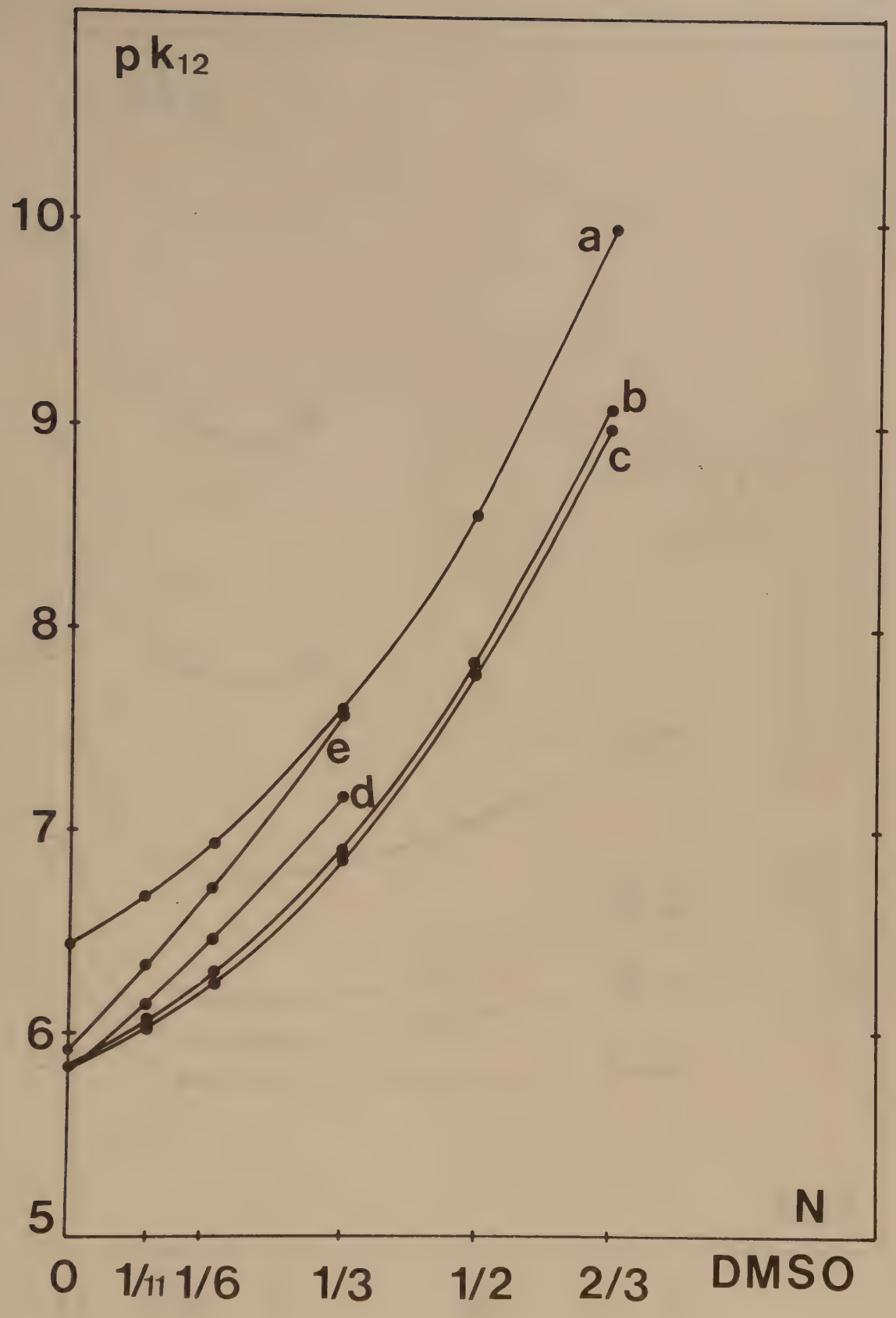


Fig. 43 - Influence de la composition du solvant sur l'équilibre de dissociation de $HCrO_4^-$ en fonction de la concentration en $NaClO_4$.

a - force ionique variable b - 0,5 M c - 1 M

d - 2 M e - 3 M.

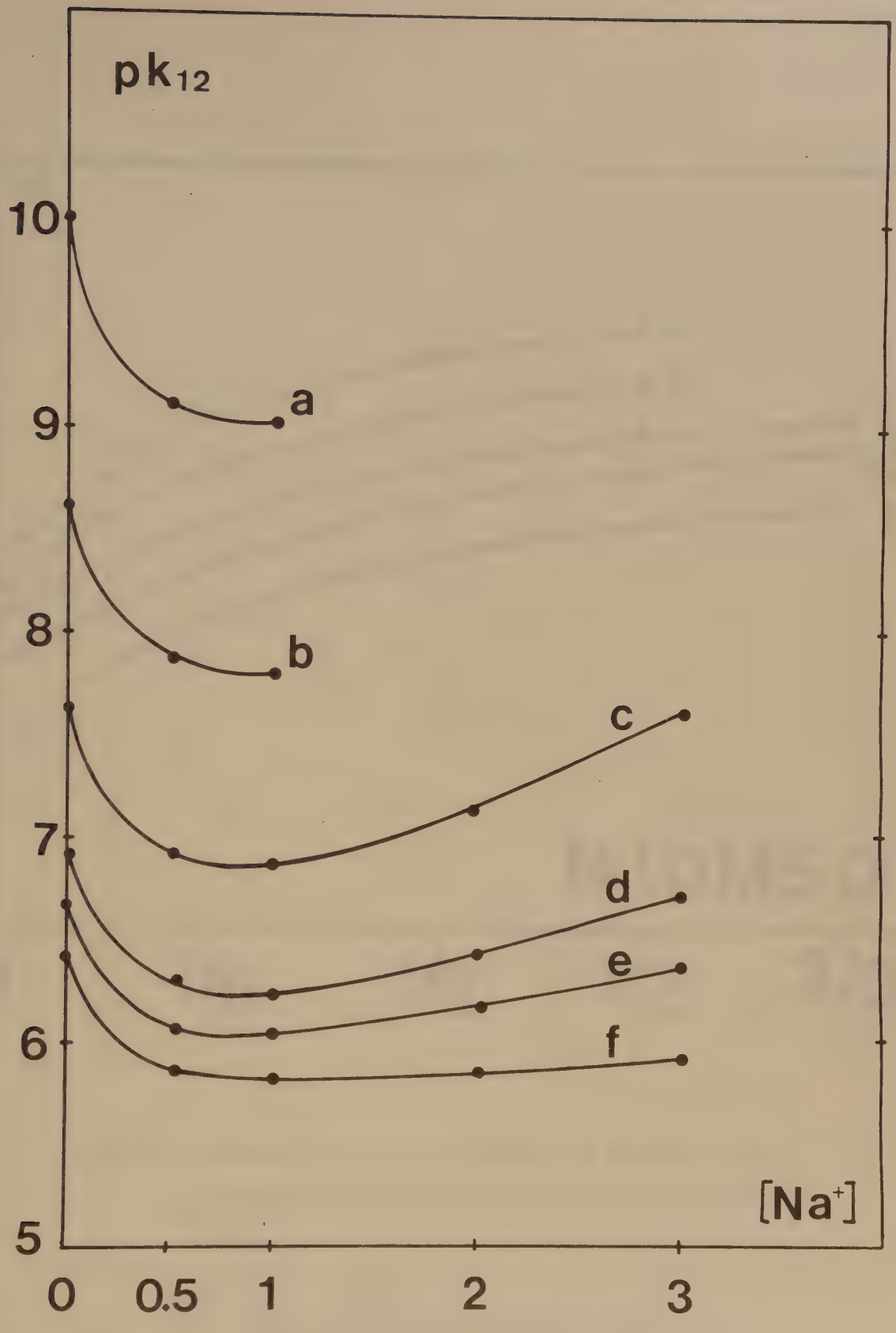


Fig. 44 - Variation du pk_{12} avec la force ionique dans les milieux mixtes DMSO-eau :

a - $^{s}2/1$ b - $^{s}1/1$ c - $^{s}1/2$ d - $^{s}1/5$

e - $^{s}1/10$ f - eau

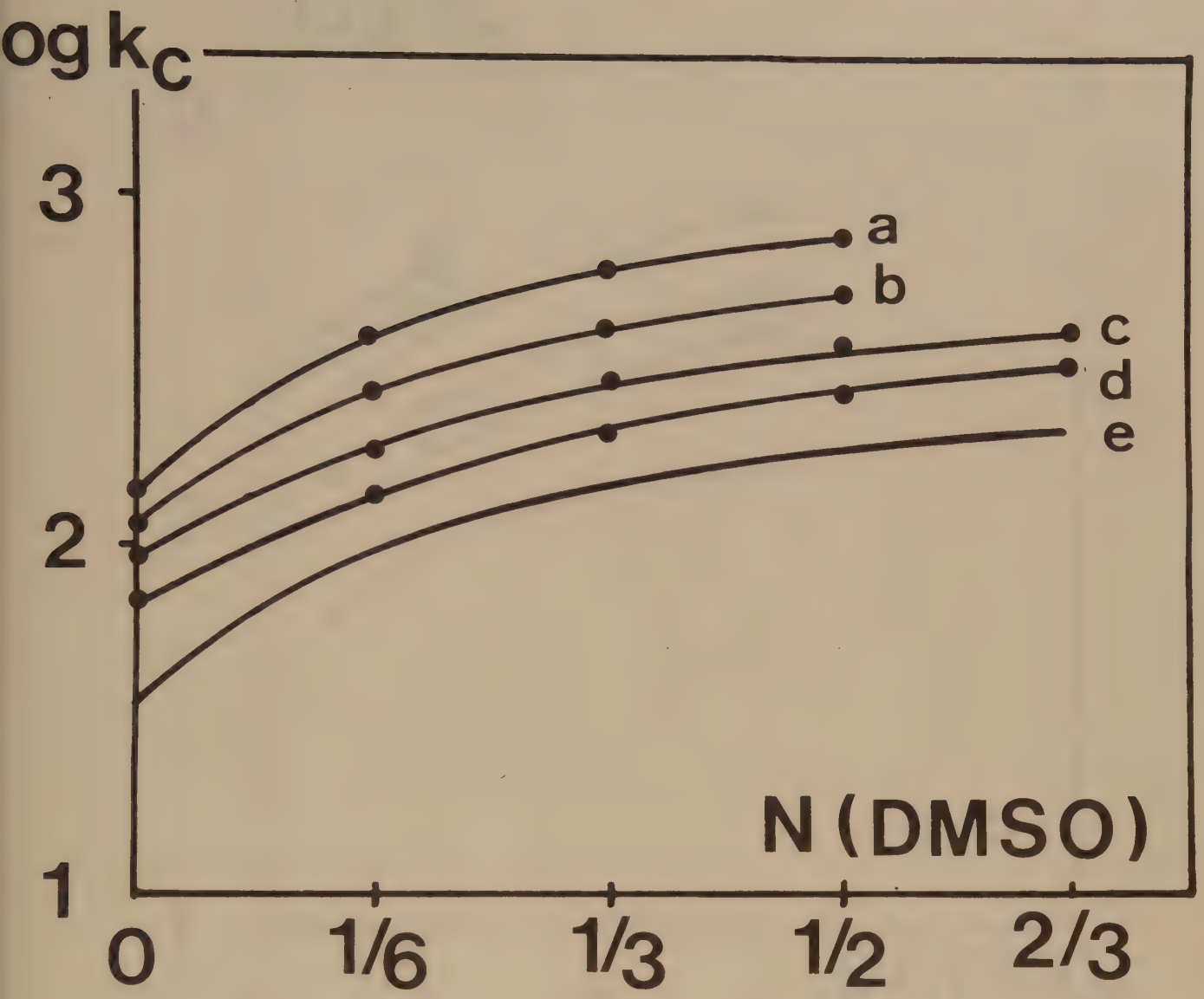


Fig. 45 - Variation de log kc en fonction de la fraction molaire du DMSO suivant la concentration en perchlorate de sodium :

a - 3 M b - 2 M c - 1 M d - 0,5 M

e - force ionique variable (valeurs obtenues par extrapolation).

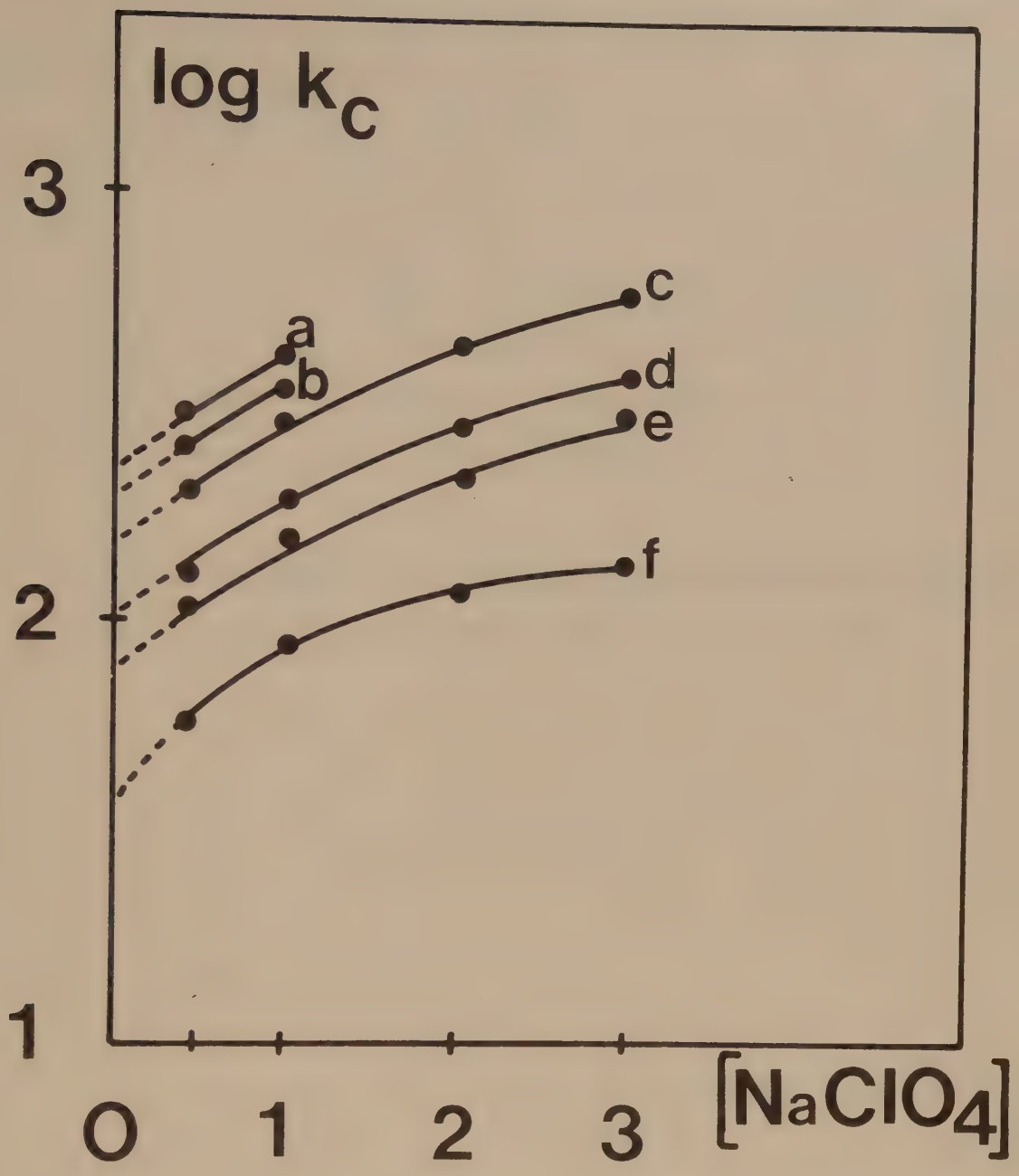


Fig. 46 - Evolution du log kc avec la concentration en perchlorate de sodium dissous dans les milieux mixtes DMSO - eau :

a - $^{s}2/1$ b - $^{s}1/1$ c - $^{s}1/2$

d - $^{s}1/5$ e - $^{s}1/10$ f - eau .

Sur la figure 44, nous voyons également, comme dans les milieux précédemment étudiés, pk_{12} décroître tout d'abord lorsque J augmente, puis croître, le minimum se situant pour J compris entre 0,5 et 1 mol/l.

II.3.2.- Influence du rapport molaire DMSO/eau et de la force ionique sur la composition de la solution.

Les variations des concentrations relatives peuvent être suivies dans les Tableaux 34 ou 35 selon que l'on veut étudier ces variations en fonction de s (pour $[Na^+]$ =0,5mol/l et C = 10^{-3}mol/l) ou de la force ionique (à $s_{1/5}$ et C = 0,1mol/l) à un taux X donné.

Quel que soit le taux de neutralisation, lorsque la fraction molaire du DMSO augmente dans les solutions, la concentration relative de $HCrO_4^-$ décroît pendant que celle de l'ion dichromate croît. Le même phénomène a été observé avec moins d'intensité dans le cas des mélanges acétone-eau.

Au contraire, si l'on étudie ces mêmes variations en fonction de la force ionique,on constate un mimimum pour 2 C_{22}/C et un maximum pour C_{11}/C et cela pour $Na^+(ClO_4^-)$ 1 mol/l.

- TABLEAU 34 -

Variation des concentrations relatives des espèces en fonction de s et de X pour $C=10^{-3}$ mol/l et $Na^{+}(ClO_4^{-})=0,5$ mol/l .

	X / $s_{DMSO/eau}$	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9
C_{11}/C	1/10	0,774	0,625	0,462	0,290	0,101
	1/5	0,742	0,602	0,451	0,284	0,101
	1/2	0,695	0,568	0,428	0,274	0,098
	1/1	0,655	0,538	0,411	0,265	0,097
	2/1	0,577	0,484			
C_{12}/C	1/10	0,097	0,291	0,492	0,692	0,897
	1/5	0,097	0,292	0,490	0,692	0,897
	1/2	0,096	0,293	0,493	0,693	0,898
	1/1	0,096	0,294	0,491	0,694	0,898
	2/1	0,093	0,283			
$2C_{22}/C$	1/10	0,129	0,084	0,046	0,018	0,002
	1/5	0,161	0,106	0,059	0,024	0,002
	1/2	0,209	0,139	0,079	0,033	0,004
	1/1	0,247	0,168	0,098	0,041	0,005
	2/1	0,330	0,233			

TABLEAU 35

Variation des concentrations relatives des espèces en fonction de X et de Na^+ (ClO_4^-) pour C= 0,1 mol/l et $s_{1/5}$ (DMSO-eau).

$Na^+(ClO_4^-)$ mol/l \ X		1,1	1,3	1,5	1,7	1,9
C_{11}/C	0,5	0,160	0,139	0,116	0,088	0,045
	1	0,378	0,324	0,260	0,184	0,081
	2	0,120	0,105	0,087	0,067	0,035
	3	0,104	0,092	0,077	0,058	0,031
C_{12}/C	0,5	0,098	0,295	0,491	0,689	0,895
	1	0,097	0,292	0,491	0,692	0,896
	2	0,098	0,293	0,494	0,691	0,897
	3	0,098	0,293	0,490	0,693	0,896
$2C_{22}/C$	0,5	0,742	0,566	0,393	0,223	0,060
	1	0,525	0,384	0,249	0,124	0,023
	2	0,782	0,602	0,415	0,242	0,068
	3	0,798	0,615	0,433	0,249	0,073

En ce qui concerne l'espèce monomère CrO_4^{2-}, sa concentration relative reste à peu près constante pour un taux donné quel que soit l'évolution du milieu.

III.3.3.- Influence du taux et de la concentration analytique sur la composition de la solution.

Les observations, en ce qui concerne l'influence du taux et de la concentration analytiques sur les proportions de chaque espèce dans les milieux étudiés sont du même type que celles faites dans les mélanges acétone-eau-$NaClO_4$.

La diminution des concentrations relatives des espèces $HCrO_4^-$ et $Cr_2O_7^{2-}$ s'accompagne de l'augmentation quasi linéaire de CrO_4^{2-}, lorsque le taux de neutralisation passe de 1 à 2 (Tableaux 34 et 35).

- D I S C U S S I O N -

- C O N C L U S I O N -

Quelles que soient les conditions expérimentales, - force ionique variable, températures différentes, milieux hydro-organiques - nous n'avons pas eu à faire intervenir d'autres espèces que celles existant en milieu aqueux, à savoir les ions $Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$ et CrO_4^{2-}.

Nous avons montré que ces mêmes conditions expérimentales pouvaient influencer d'une manière non négligeable, voire même assez importante, les équilibres existant entre ces différents ions.

Toutes deux exothermiques, les réactions de dissociation et de condensation de l'ion hydrogénochromate sont déplacées dans le même sens soit par élévation de la force ionique pour un milieu donné (voir les conclusions partielles précédentes) (aqueux ou hydroorganique) soit par augmentation de la fraction molaire de solvant organique dans le mélange servant de solvant. Quelques unes des

principales propriétés physico-chimiques des solvants organiques utilisés sont rassemblées dans le Tableau 36.

L'étude des deux milieux mixtes eau-acétone et eau-DMSO nous permet, d'une part de montrer l'évolution des propriétés physico-chimiques d'un milieu protique (eau) dans lequel on ajoute progressivement un solvant aprotique (acétone ou DMSO), d'autre part, de confirmer les différences existant entre les deux solvants organiques utilisés.

Comme l'indiquent les valeurs des produits ioniques (ou constantes d'autoprotolyse)obtenues , le DMSO est le plus basique [163] des deux solvants. On note cependant que, tant que la fraction molaire du solvant organique dans le mélange (N_s) est inférieure à 0,17 (ce qui correspond en poids à 39% d'acétone et 45% de DMSO), il n'existe pratiquement pas de différence dans le comportement entre acétone et DMSO. Puis, brusquement, dès que N_s dépasse la valeur 0,33 (62% d'acétone, 67% de DMSO en masse) les variations deviennent nettement plus importantes dans les mélanges DMSO-eau, preuve de la basicité importante de ces mélanges.

- TABLEAU 36 -

Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés.

solvant	eau	acétone	diméthylsulfoxyde
Formule	H_2O	$(CH_3)_2CO$	$(CH_3)_2SO$
Masse moléculaire [153]	18,02	58,08	73,13
Densité à 25°C [153]	0,9970	0,792	1,101
Température de fusion °C [153]	0	-95,0	18,4
Température d'ébullition °C [153]	100	56,5	189,9
Indice de réfraction [153]	1,333	1,3590	1,4795
Moment dipolaire en debyes [154]	3,12 20°C [155]	2,69 20°C [156] 3,11 25°C [157]	3,9 25°C [158]
Permittivité par rapport au vide à 25°C [159]	78,54 [160]	20,7 [161]	48,1 [115,131,132 162]

Dans les mélanges eau-solvant organique dans lesquels le solvant organique est plus basique que l'eau, cette basicité peut s'expliquer par la très forte diminution de l'activité de l'eau qui est plus ou moins énergiquement fixée par le solvant organique par l'intermédiaire de liaisons hydrogène [115,164,165]. Dans les mélanges DMSO-eau, il a même été mis en évidence des molécules complexes du type $2H_2O$.... DMSO.

Cette basicité peut être considérablement augmentée lorsqu'on ajoute au solvant protique qu'est l'eau, un solvant organique qui serait aprotique [166 à 172] . Généralement ceci est attribué à une solvatation décroissante de la base conjuguée du solvant protique. Cependant, comme l'expliquent FEAKINS [173], KHOO [174], KUNDU et coll. [175,176], sous l'action de l'effet inductif donneur des groupements méthyle, la densité négative de charge du centre C ou S (acétone ou DMSO)($^S\Delta-$)est plus importante que celle du centre O de la molécule d'eau ($^W\Delta-$). De plus, comme l'indique la figure 47, dans le cas des "molécules complexes" DMSO-eau ou acétone-eau, cet effet inductif, relayé par l'intermédiaire de laison hydrogène, crée, sur le centre O de la molécule d'eau du complexe, une densité négative

de charge ($^{w}_{s}\Delta-$) plus élevée que dans l'eau pure ($^{w}_{w}\Delta-$). De ce fait, la densité positive de charge de l'atome d'hydrogène dans le milieu mixte ($^{w}_{s}\Delta+$) est plus faible que celle qu'il possède dans l'eau pure ($^{w}_{w}\Delta+$) ce qui est une des causes de l'acidité décroissante dans les mélanges eau-solvant aprotique.

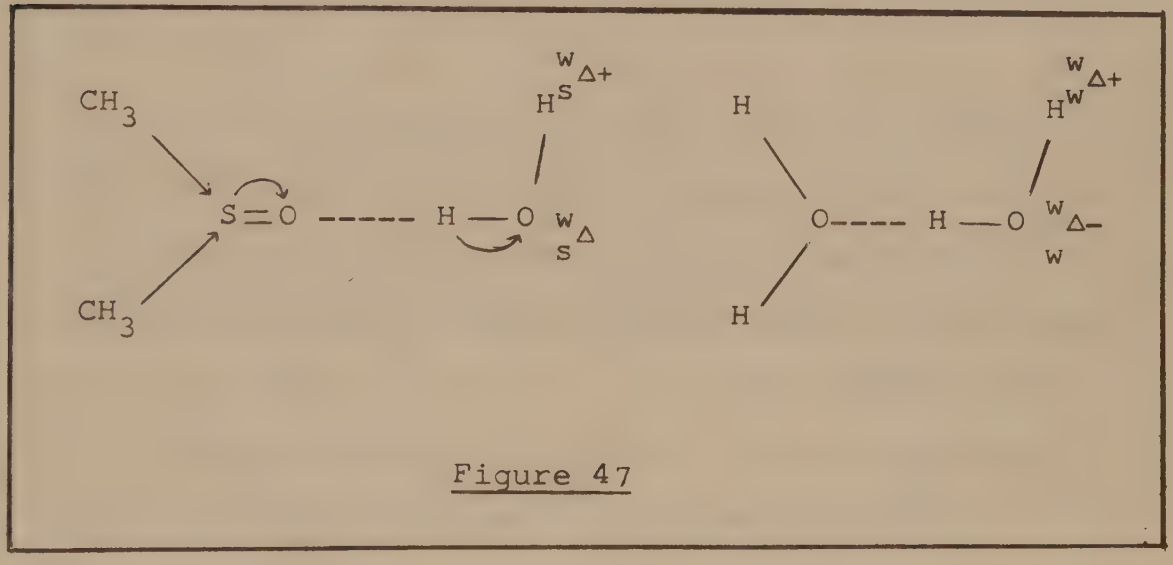


Figure 47

D'autre part, la différence entre les atomes de carbone et de soufre font qu'aux effets inductifs signalés précédemment, s'ajoutent ceux dus à ces deux atomes, l'effet constaté dans le cas DMSO-eau étant plus important que dans le cas acétone-eau.

A cause de l'empêchement stérique existant autour de l'atome de carbone ou de soufre dans les molécules complexes [174,177], les anions seront plus facilement solvatés par l'intermédiaire des atomes d'hydrogène libre chargés positivement que par l'atome de carbone ou de soufre également chargés positivement. Ceci est aussi valable dans l'eau pure.

De plus, aussi bien à cause de l'empêchement stérique existant dans les molécules complexes solvant-eau que de la différence entre les charges positives portées par l'atome d'hydrogène dans les deux types de molécules "solvant-eau" et "eau-eau" (${}^{w}_{s}\Delta+ < {}^{w}_{w}\Delta+$), seuls les anions de très petite taille pourront être solvatés par les molécules complexes existant dans les solvants mixtes [174].

Tous ces facteurs sont responsables de la stabilisation des ions OH^- par liaison hydrogène dans l'eau (ou dans les solvants mixtes dans lesquels la fraction molaire de l'eau est supérieure à 0,4) et de leur désolvatation croissante dans les mélanges de plus en plus riches en solvant organique aprotique acétone ou DMSO [150] qui les rendent plus réactifs.

L'examen des résultats obtenus montre que l'on peut diviser les graphes $pk_i = f(N)$ en 3 zones : $N_s < 0,17$, $N_s > 0,33$ et une zone intermédiaire, les variations observées dans les deux régions extrêmes étant quasi linéaires.

Comme, dans la zone $N_s < 0,17$, les variations de la permittivité par rapport au vide sont faibles (eau : 78,5; DMSO 50% + eau : 74,8; acétone 40% + eau : 75,0), la contribution de l'effet diélectrique , prépondérante dans ce domaine, doit être cependant faible selon l'équation de BORN [74,178]. C'est effectivement ce qui est observé, les variations de pk_i dans les deux cas étudiés restant assez petites.

Dans la région $N_s > 0,33$, les variations de la permittivité par rapport au vide , quoique un peu plus importantes, ne justifient pas l'augmentation brutale de la pente du graphe. Celle-ci ne peut donc s'expliquer que par la prépondance de l'effet dû à la basicité du solvant organique qui vient s'ajouter aux propriétés diélectriques du solvant mixte.

Enfin, dans la région intermédiaire $0,17 < N_s < 0,33$ les effets de l'eau dans le milieu mixte commencent à s'estomper pour être progressivement remplacés par ceux du solvant organique.

D'une manière très schématique, nous pouvons dire que, tant que l'un des composants du milieu domine, l'influence de l'autre composant est pratiquement nulle. C'est seulement lorsque les deux composants sont en quantité assez voisine qu'il naît dans le milieu des interactions concurrentielles ; le proton, par exemple, peut se trouver alors solvaté par les 2 composants [163].

Dans un solvant mixte de N_s donné, l'élévation de la forceionique agit sur l'équilibre d'autoprolyse du solvant de la même manière que dans l'eau pure (voir chapitre I). Cependant, dans l'équation (5), le terme représentant l'activité de l'eau, négatif pour justifier la décroissance de a_{H_2O}, augmente considérablement lorsque l'on passe de l'eau, aux mélanges eau-acétone et eau-DMSO compte tenu de ce qui a été dit précédemment sur la diminution du nombre de molécules d'eau du fait du mélange et également de la formation de molécules complexes solvant organique-eau, par liaison hydrogène. Les effets observés sur les mélanges DMSO-eau sont, comme prévu, plus importants que pour mélanges acétone-eau.

Dans la région $0 < J < 1$, nous remarquons également (figures 39 et 43) que la variation du pk_i

devient considérable lorsque la fraction molaire du solvant N_s est supérieur à 0,4 environ. En plus des raisons déjà citées,on peut noter l'effet dû au sel ajouté, effet d'autant plus sensible que le solvant est plus basique.

Les équilibres concernant les ions $Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$ et CrO_4^{2-} seront également très influencés par tous ces facteurs que nous venons d'évoquer.

En ce qui concerne l'équilibre de dissociation de l'ion hydrogénochromate,nous notons les points suivants :

a) Effet de l'augmentation du nombre de moles de solvant organique dans le mélange :

Si, comme prévu, la dissociation de $HCrO_4^-$, diminue bien lorsqu'on ajoute au milieu,de l'acétone ou du diméthylsulfoxyde,les effets ne se font pas sentir de la même manière.

Dans le cas du mélange acétone-eau, quelle que soit la force ionique, jusqu'à une composition molaire

de 62% d'acétone, l'effet du solvant organique se fait très peu sentir, les variations du pk_{12}, linéaires, ne devenant importantes que lorsque la fraction molaire d'acétone dépasse 0,5.

Dans le cas des mélanges DMSO-eau, quelle que soit la force ionique, il n'existe pratiquement pas de "zone intermédiaire". Il semble que, dès qu'on ajoute à l'eau du diméthylsulfoxyde, la basicité de ce solvant prenne le pas sur toutes les autres propriétés physicochimiques de l'eau ou du solvant ainsi réalisé, pouvoir diélectrique y compris. Cela se traduit par des variations de pk_{12} presque linéaires et de pentes assez fortes. Ce type de phénomène est constaté dans le cas de l'action d'un solvant relativement basique sur la deuxième acidité de polyacides. Plusieurs auteurs se sont attachés à résoudre ce problème, malheureusement les résultats déduits de leurs hypothèses ne vont pas tous dans le même sens [179 à 182].

Il semble actuellement que la connaissance des phénomènes énergétiques dus aux intéractions soluté-solvant dans les mélanges de solvant protique et aprotique doit être à la base de l'étude de ces solvants et notamment

d'après BATES [183] la connaissance de la variation d'énergie libre de transfert du proton $\Delta G_t^\circ(H^+)$, chaque constituant se trouvant dans son état normal dans l'eau et dans le solvant organique [127,148,150,151].

b) Influence de la force ionique.

Nous constatons, dans ce cas, une "évolution normale" de la constante d'équilibre k_{12} avec la force ionique (cf. 1ère partie chap.I), les variations étant toutefois plus importantes dans le cas des mélanges DMSO-eau.

L'équilibre de condensation de l'ion hydrogénochromate, ne faisant pas intervenir de proton, il semble dès lors que l'explication soit plus aisée en la basant sur les variations de la constante diélectrique du milieu hydro-organique conjointement à la formation de molécules complexes nH_2O-solvant organique, qui, en éliminant du milieu quelques molécules d'eau, favorise cet équilibre. Ceci évidemment s'ajoute à la diminution de l'activité de l'eau, phénomène que l'on retrouve également lorsque la concentration de perchlorate de sodium augmente dans la solution.

Dans tous les cas, les constantes des équilibres étudiés ont été déterminées, dans un intervalle de confiance, à l'aide d'un programme de calcul par régression non linéaire [54].Nous montrons, en annexe, que nous pouvons également calculer ces constantes à l'aide d'un modèle faisant intervenir des variables "semi-expérimentales" déduites, par le calcul, de variables "expérimentales" ph, x et C(voir également 1ère partie I.4.). Il est alors nécessaire d'introduire une pondération. Les résultats obtenus peuvent être comparés à ceux traditionnellement obtenus à partir des réseaux expérimentaux.

Signalons également que ces réseaux expérimentaux peuvent désormais être directement atteints, l'appareillage utilisé ayant été modifié en conséquence.

/ A N N E X E /

DETERMINATION DES CONSTANTES D'EQUILIBRE PAR UN CALCUL DE REGRESSION NON LINEAIRE.

Le problème de l'interprétation des résultats est toujours délicat. Relier un phénomène physique à des observations expérimentales nécessite, dans un premier temps, de trouver un modèle mathématique à l'aide de considérations théoriques sur le phénomène étudié. Dans notre cas, il s'agit de rechercher les différentes formes moléculaires ou ioniques pouvant coexister en solution, et établir les différents équilibres les concernant. Le modèle mathématique, fourni alors par l'équation des masses et des charges, est non linéaire par rapport à un certain nombre de paramètres, en l'occurence les différentes constantes d'équilibre. Nous devons nous assurer que ce modèle est compatible avec les résultats expérimentaux et rechercher par ailleurs les meilleures valeurs des paramètres utilisés dans ce modèle.

Ces paramètres seront exprimés, non par une valeur ponctuelle, mais dans un intervalle de confiance.

Le critère de la détermination de ces paramètres est celui des moindres carrés, le plus employé. Il consiste à chercher les valeurs des paramètres qui minimisent la somme des carrés des écarts entre les valeurs des variables expérimentales et les valeurs des mêmes variables calculées à l'aide du modèle mathématique choisi. Nous sommes donc ramené à un problème d'optimisation classique.

Aucune méthode, et elles sont nombreuses, ne donne entièrement satisfaction. L'algorithme que nous avons suivi est celui mis au point par ROMANETTI [184]. Il utilise plusieurs méthodes (GAUSS-NEWTON, MARQUARDT [185, 186,187], NELDER et MEAD (méthode du simplex [188,189], du gradient) suivant les particularités du modèle. Plusieurs travaux ont déjà été faits dans ce sens, l'algorithme étant plus orienté vers l'une ou l'autre de ces méthodes [97,98, 190,191].

Cet algorithme permet également la critique du modèle choisi à l'aide de considérations statistiques : corrélation entre les paramètres, intervalles de confiance sur les paramètres,tests statistiques sur les écarts existant en chaque point entre valeurs calculées et valeurs expérimentales.

1 - Choix du modèle.[54]

Appelons (r étant le nombre total de points expérimentaux)

x_l (l = 1,...r) les valeurs expérimentales de la variable dépendante (taux de neutralisation expérimental),

ph_l et C_l (l = 1,....r) des variables indépendantes (ou supposées telles),

$\hat{x}_l$(l=1,....r) les valeurs calculées de la variable dépendante,

et ε_l (l =1,....r) l'erreur aléatoire indépendante,

et supposons que x_l obéit au modèle suivant :

$$x_l = f\ (ph_l,\ C_l,\ k_{nz},\ k_{cn}) + \varepsilon_l.$$

k_{nz} et k_{cn} sont les paramètres que nous voulons déterminer et dont nous ne connaissons que des valeurs approchées (voir paragraphe I,4. 1ère partie).

En posant: $\hat{x}_l = f(ph_l,\ C_l,\ k_{nz},\ k_{cn})$, nous pouvons écrire :

$$x_l = \hat{x}_l + \varepsilon_l$$

2 - Linéarisation.

La linéarisation s'effectue par rapport aux paramètres, à l'aide d'un développement limité au premier ordre :

$$x_l = f_l(K) + \sum_{q=1}^{p} \left[\left(\frac{\partial f}{\partial K_q} \right)_l \Delta K_q \right] + \varepsilon_l$$

$K = [k_{nz}, k_{cn}]$ est le vecteur des paramètres ($K = [k_1, k_2, \ldots\ldots k_p]$), p étant le nombre de paramètres à calculer.

3 - Régression .

On est ainsi ramené au cas d'une régression linéaire. Dans le cas où les erreurs sont supposées indépendantes, cette méthode consiste à trouver des estimations des coefficients ΔK_q qui minimisent la somme des carrés pondérés :

$$SOM = \sum_{l=1}^{r} \left\{ \left(x_l - f_l(K) - \sum_{q=1}^{p} \left[\left(\frac{\partial f}{\partial K_q} \right) \Delta K_q \right] \right) / \sigma_l^2 \right\}^2$$

σ_l étant l'écart-type en chaque point; on peut l'assimiler à l'erreur expérimentale moyenne.

Le système $\frac{\partial SOM}{\partial K_q} = 0$ (q = 1,...p) est un système d'équations linéaires qui fournit les ΔK_q [192].

4 - Itération.

Lorsqu'on est trop loin de la solution, la méthode de NEWTON peut diverger. Entre la direction de NEWTON et celle du gradient, nous choisissons une direction intermédiaire.

Pour empêcher la divergence, ou accélérer la convergence, on applique à ΔK un facteur de convergence. Le ΔK appliqué à la (k+1)ième itération sera donc différent de celui trouvé à la kième itération.

5 - Pondération.

Si les erreurs expérimentales sont approximativement constantes, il n'y a pas lieu d'utiliser un facteur de pondération.

C'est ce que l'on suppose habituellement sur les ph et sur les taux de neutralisation. En réalité, dans les

zones où les variations de ph sont très importantes par rapport aux variations de x (près des taux 1 et 2) le calcul montre effectivement que les écarts entre valeurs expérimentales et valeurs calculées sont plus grands que sur le reste de la courbe, tout en restant inférieurs à l'erreur estimée sur x.

Dans le cas où ces erreurs ne sont pas constantes , il est préférable d'appliquer une pondération inversement proportionnelle au carré de l'erreur expérimentale [193].

Il faudrait, par une étude séparée, calculer en chaque point les erreurs faites sur ph et x, compte tenu des erreurs expérimentales dues aux pesées, aux dilutions, aux dosages intermédiaires, etc... Des essais ont été faits dans ce sens et donnent, semble-t-il des résultats satisfaisants [194].

Nous avons vu (1ère partie I.4.2.) qu'il était possible d'obtenir des valeurs approchées des constantes apparentes k_{12} et k_c à l'aide de la relation (22). La transformation des"réseaux expérimentaux " $ph = f(x)_C$ en "réseaux semi-expérimentaux" $P = f(Q)_{h,C,x}$, entraîne une dispersion des points trop importante.

Malgré cette dispersion, due aux erreurs introduites sur les variables, nous avons essayé de calculer les constantes par régression non linéaire. Les valeurs obtenues quoique du même ordre de grandeur que celles trouvées à partir des réseaux $ph=f(x)_C$, sont contenues dans un intervalle de confiance beaucoup plus grand (cf. Tableau 37). Il suffit de regarder la figure 48 a pour s'apercevoir que les résultats sont loin d'être satisfaisants. En donnant à tous les points le même "poids" il est évident que les points les plus éloignés (correspondant d'ailleurs aux taux voisins de 1 et 2) ont une influence énorme sur la recherche des constantes.

Afin d'introduire une pondération qui tienne compte de ce fait expérimental, nous avons calculé les erreurs commises sur P et Q lors de la transformation des "réseaux expérimentaux" en "réseaux semi-expérimentaux" à l'aide des relations (21) et (22).

Dans le tableau 37 nous avons indiqué quelques uns des résultats obtenus, dans le cas des milieux mixtes eau-acétone-$NaClO_4$ 1M.

Sur la figure 48 b nous pouvons voir la droite calculée avec pondération.

TABLEAU 37

Valeurs des constantes et leurs intervalles de confiance calculés à partir des réseaux "semi-expérimentaux" $P = f(Q)_{h,C}$ en milieu acétone - eau- $Na^+(ClO_4^-)$ 1M .

solvant acétone eau	sans pondération		avec pondération	
	k_{12}	k_c	k_{12}	k_c
1/5	$(1,182 \pm 0,037)\ 10^{-6}$	$90,8 \pm 9,0$	$(1,214 \pm 0,017)\ 10^{-6}$	$93,5 \pm 7,1$
1/2	$(7,608 \pm 0,240)\ 10^{-7}$	$119,4 \pm 12,4$	$(7,826 \pm 0,013)\ 10^{-7}$	$126,3 \pm 12,3$
1/1	$(2,566 \pm 0,210)\ 10^{-7}$	$161,8 \pm 50,2$	$(2,833 \pm 0,050)\ 10^{-7}$	$190,9 \pm 22,4$
2/1	$(5,857 \pm 0,370)\ 10^{-8}$	$279,4 \pm 59,2$	$(6,075 \pm 0,150)\ 10^{-8}$	$296,5 \pm 34,7$

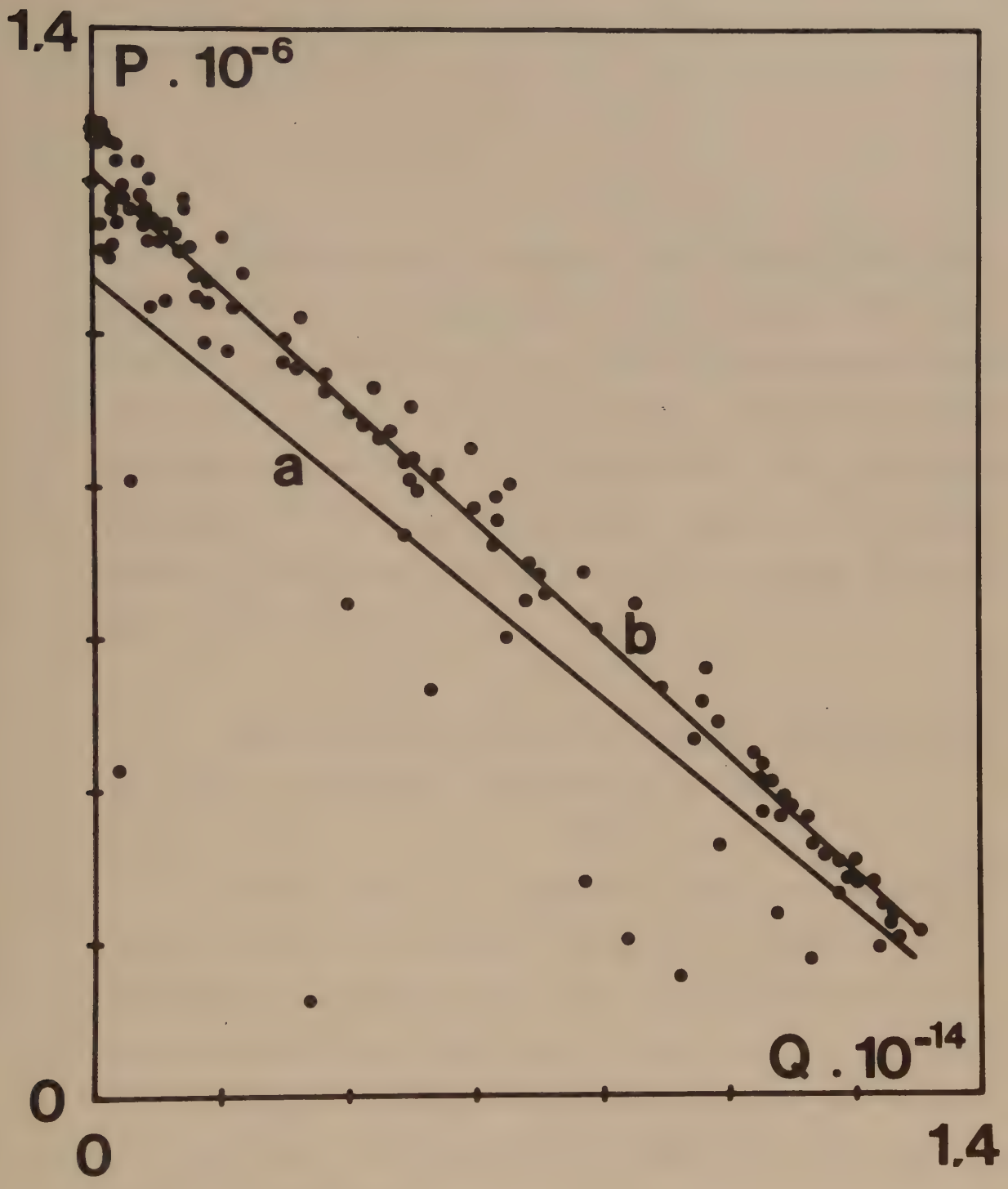


Fig. 48 - Détermination des constantes k_{12} et k_c en milieu acétone-eau (1/5) $Na^+(ClO_4^-)$ 1 M à l'aide des valeurs "semi-expérimentales" P et Q(points).

La droite représente le réseau P=f(Q) calculé :

a - avec pondération constante pour chaque valeur de P,

b - avec pondération tenant compte des erreurs sur P en chacun des points

Ces résultats, comparés à ceux obtenus dans les mêmes conditions expérimentales (cf. Tableaux 25 et 26) montrent, qu'en appliquant une pondération proportionnelle à l'inverse du carré de l'erreur, les valeurs "ponctuelles" obtenues dans les deux cas (réseaux ph = $f(x)_C$ et réseaux "pondérés" P = $f(Q)_{h,C,x}$) sont très voisines, les intervalles de confiance calculés étant tout de même plus importants dans le second cas.

Les différences encore constatées seraient dues aux erreurs constantes attribuées à ph et x.

D'autre part, la pondération que nous appliquons, n'agit que sur P. Il serait bon de tenir compte à la fois des erreurs introduites sur P et Q et d'introduire une double pondération. Nous devrions alors pouvoir déterminer les constantes k_{12} et k_c aussi bien à partir des réseaux ph = $f(x)_C$ que des réseaux transformés P = $f(Q)_{ph,C,x}$, avec la même signification.

N° d'ordre C.N.R.S. : A.O.9915

" VU ET PERMIS D'IMPRIMER

MARSEILLE, le 20 Mai 1974,

Le Président,

F. BOREL."

BIBLIOGRAPHIE

1 . P. WALDEN, Z.Phys. Chem., 1888,2,49.

2 . W.Z. OSTWALD, Ibid., 1888,2,78.

3 . E.VITERBI, G.KRAUSZ, Gazz. chim. ital., 1927,57,690.

4 . P. JOB, C.R. Acad. Sc., 1928, 186,1546.

5 . W.C. VOSBURGH, G.R. COOPER, J. amer. chem. Soc., 1941, 63, 437.

6 . J.Y.P. TONG, E.L. KING, Ibid., 1953, 75, 6180.

7 . W.G. DAVIES, J.E. PRUE, Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 1045.

8 . J.R. HOWARD, V.S.K. NAIR,G.H. NANCOLLAS, Ibid., 1958, 54, 1034.

9 . N.BAILEY, A.CARRINGTON, K.A.K. LOTT, M.C.R.SYMONS, J. chem. Soc., 1960, 290.

10 . F.A. MILLER, G.L. CARLSSON, Spectrochim. Acta, 1960, 16, 135.

11 . Y. SASAKI, Acta chem. Scand., 1962, 16, 719.

12 . D.G. LEE, R.STEWART; J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 3051.

13 . J. LAGRANGE, J.BYE, Bull. Soc.chim., 1967,1490.

14 . H.G. LINGE, A.L. JONES, Austral. J. Chem., 1968, 21, 1445.

15 . E.CORNEC, Thèse, Paris, 1912.

16 . E.ENDREDY, Math. Nat. Auz. Ung., 1936, 54, 459.

17 . A.MURATA, Nipp. Kag. Zasshu, 1957, 78, 57.

18 . I.L. BLUM, Rev. Chim. Roum., 1958,9, 28.

19 . K. BECK, P. STEGMÜLLER, Arb. Kaiser Gesundh., 1910, 34, 446.

20 . H.T.S. BRITTON, J. chem. Soc., 1924, 25, 1572.

21 . H.T.S. BRITTON, R.A. ROBINSON, Trans. Faraday Soc., 1932, 28, 531.

22 . J.D. NEUSS, W.RIEMAN, J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 2238.

23 . G. CARPÉNI, P. SOUCHAY, J. Chim. phys., 1945, 45,149.

24 . M.L. FREEDMAN, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 2072.

25 . A.MARTENS, G. CARPÉNI, J. Chim. phys., 1963,60,534.

26 . A.MARTENS, Thèse, Marseille, 1964.

27 . G. CARPÉNI, "Soc. Internat. d'études des Interactions Soluté/Soluté/Solvant (S.I.I.S.S.S.)" Résumé des Séminaires, Réunion de Marseille, Septembre 1972.

28 . G.CARPÉNI, E.BOITARD, R.PILARD, S.POIZE, J.Chim.phys., 1973,70,850.

29 . C.M. KELLEY, Bur. of. Mines Bull., 1935,394.

30 . F.R. BICHOWSKY, F.D. ROSSINI, "Thermochemistry of Chemical Substances", Reinhold Publish and Co, N.Y., 1936, p. 95.

31 . W.Y. SMITH, K.S. PITZER, W.M. LATIMER, J. amer.chem. Soc., 1937, 59, 2642.

32 . C.N.MULDROW, L.G.HEPLER, Ibid., 1957, 79, 4045.

33 . L.G. HEPLER, Ibid., 1958,80, 6181.

34 . R. ARNEK, S.R. JOHANSSON, Acta Chem. Scand., 1972, 7, 2903.

35 . J. ASCANIO, F.BRITO, An. Quim. Esp., 1973,69,177.

36 . M.S. SHERILL, J. amer. chem. Soc., 1907, 29, 1641.

37 . E. SPITALSKY, Z. Anorg. Chem., 1907, 54, 265.

38 . E. CORNEC, Ann. Chim. phys., 1913, 30, 63.

39 . D.V.S. JAIN, C.M. JAIN, J. chem.Soc., 1967,A ,1541.

40 . R.H. STOKES, J.M. WILSON, R.A. ROBINSON, Trans. Faraday Soc., 1941, 37, 566.

41 . J. HALA, O.NAVRÁTIL, V.NECHUTA, J. inorg. nucl. Chem., 1966, 28, 553.

42 . G. SCHWARZENBACH, J. MEIER, Ibid., 1958, 8, 302.

43 . M.J. LA SALLE, J.W. COBBLE ,J. Phys. Chem., 1955, 59, 519.

44 . H. KOBSA, Monastch., 1955, 86, 622.

45 . J.Y. TONG, R.L. JOHNSON, Inorg. Chem., 1966,5,1902.

46 . G.P. HAIGHT, D.C. RICHARDSON, N.H. COBURN, Ibid., 1964, 3, 1777.

47 . E.D. SEITER, Thèse, New Brunswick, Can., 1957.

48 . A. BYSTRÖM, K.A.WILHEMI, Acta chem. Scand., 1950, 4,1131. et 1951,5,1003.

49 . G. JANDER, H.SPANDAU, Z. anorg. Chem., 1942,249,55.

50 . H. REMY "Treatise on Inorganic Chemistry", Elsevier Publish. Co., Amsterdam, 1956, vol.II, p. 152.

51 . T.V. ARDEN, M.GIDDINS, J. appl. Chem., 1961,11, 229.

52 . G. CARPÉNI, G. DOUBLE, G.FERRONI, C.ROQUE, P.ASENSI, G. NGO-NGOC, Electrochim. Acta, 1969, 41,587.

53 . J. GALÉA, J.HALADJIAN, Rev. Chim. min. ,1970,7,623.

54 . R.ROMANETTI, G.FERRONI, J.GALÉA, Rev. Chim. min., 1972, 9, 483.

55 . M. SETCHENOV, Ann. Chim. phys., 1892, 25,226.

56 . E. HÜCKEL, Z. Phys., 1925, 26, 93.

57 . M. LUCAS, Bull. Soc. chim., 1966, 2767.

58 . M. LUCAS, Ibid., 1967, 655.

59 . G. FERRONI, Thèse de spécialité, Marseille, 1971.

60 . P.ASENSI, G.FERRONI, J.GALÉA, G.NGO NGOC, Electrochim. Acta, 1972, 17, 587.

61 . W.MEHL, Orbit (éd. française), 1970, 5,8.

62 . O.L. HUGUES, J. chem. Soc., 1928,491.

63 . D.A. MacINNES, M.DOLE, Ind. Eng. Chem. Anal., 1929, 1, 57.

64 . D.A. MacINNES, M.DOLE, J. amer. chem. Soc., 1930, 52, 29.

65 . N. INGRI, G. LAGERSTRÖM , M. FRYDMAN, L.G. SILLEN, Acta chem. Scand., 1957,11,1034.

66 . F.ROSSOTTI, H. ROSSOTTI, " The Determination of Stability Constants", Mc Graw-Hill, N.Y., 1961, p.143.

67 . R.G. BATES, "Determination of pH", J. Wiley and sons, N.Y., 1964.

68 . H.M. IRVING , M.G. MILES, L.D. PETTIT, Anal. chem. Acta, 1967, 38, 480.

69 . W.A.E. McBRYDE, The Analyst, 1969, 94, 337.

70 . D.N. CLARK, "The Determination of Hydrogen Ions", Williams and Wickins Co, Baltimore, Md, 3° ed, p.461.

71 . G. CARPÉNI, J.HALADJIAN, S.POIZE, J. Chim. phys., 1964, 61, 733.

72 . J.HALADJIAN, R. SABBAH, P.BIANCO, Ibid., 1968, 65,1751.

73 . G. CARPÉNI, E. BOITARD, R.PILARD, S.POIZE, N.SABIANI, Ibid., 1972, 69, 1445.

74 . R.A. ROBINSON, R.H. STOKES, "Electrolyte Solutions", Butterworths, London, 1959, p.49.

75 . G. CHARLOT, "L'Analyse qualitative et les réactions en solution", Masson et Cie, Paris, 1963, p. 493.

76 . C.A. VANDERWERF, "Acides, Bases et Chimie de la liaison covalente", Masson et Cie, Paris, 1964.

77 . Y. MARCUS, A. KERTES, "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", J. Wiley and Sons, N.Y. 1969, p. 222.

78 . G. FERRONI, Rapport de stage de D.E.A., Marseille 1970.

79 . G.G. NANOV, N.J. DE LOLLIS, S.F. ACREE, J. Res. Natl. Bur. Standards, 1945, 34, 115.

80 . R.G. BATES, G.D. PINCHING, E.R. SMITH, Ibid., 1950, 45, 418.

81 . I. FELDMAN, Anal. Chem., 1956, 28, 1859.

82 . G. EISENMAN, R.G. BATES, G. MATTOCK, S.M.FRIEDMAN , "The glass electrode", 3° ed, Wiley and sons, N.Y.

83 . M. DOLE," L'électrode de verre", Dunod, Paris, 1952.

84 . G. MATTOCK,"pH Measurements and Titration", Heywood, London, 1961.

85 . K. SCHWABE, H. DAHMS, Q.NGUYEN, G. HOFFMANN, Z. Elektrochem, 1962, 66,304.

86 . J. GALÉA, Thèse de spécialité, Marseille, 1971.

87 . H.T.S.BRITTON, "Hydrogen Ions", Chapman and Hall Ltd, London 1956.

88 . E. BOITARD, G.CARPÉNI, R.PILARD, C.ROUSSET, J. Chim. phys., 1971, 68, 41.

89 . J. BYE, C.R. Acad. Sc., 1954, 238, 239.

90 . J. LEFEBVRE, J. Chim. phys., 1957, 54, 553.

91 . G. CARPÉNI, C.R. Acad. Sc., 1948, 228, 87.

92 . G. CARPÉNI, Bull. Soc. chim., 1948, 629.

93 . G. CARPÉNI, Cand. J. chem., 1968, 46, 1787.

94 . G. CARPÉNI, J.Chim. phys., 1969, 66,327.

95 . L.G. SILLEN, Acta Chem. Scand., 1954,8,299 et 318.

96 . L.G. SILLEN, Ibid., 1956, 10,803.

97 . L.G. SILLEN, Ibid., 1961, 15, 1981.

98 . L.G. SILLEN, Ibid., 1962, 16, 159.

99 . J.P. SCHWING, J. Chim. phys., 1964, 61, 508.

100. D.M. HIMMELBLAU, "Process analysis by statistical methods", Wiley and sons, N.Y. 1968.

101. R.G. BATES, "Electrometric pH determination", J. Wiley and sons, N.Y. 1960.

102. R. ARNEK, W.KAKOLOWICZ, Acta Chem. Scand., 1967, 21,1449.

103. F. AUFAUVRE, M.L.DONDON, Bull. Soc. chim., 1964,76.

104. F. AUFAUVRE, M.DANTONNET, M.L. DONDON, Ibid.,1965,3566.

105. F. AUFAUVRE, A.COMTE, C.R. Acad. Sci., 1966,263,618.

106. F.AUFAUVRE, F.RIVA, Ibid., 1966, 263, 565.

107. J. JUILLARD, N.SIMONET, Bull.Soc. chim., 1968,1883.

108. G. DOUHERET, Ibid., 1967, 1472.

109. R. THUAIRE, Ibid., 1966, 3944.

110. C.MOREAU, Ibid., 1968, 31.

111. G. BONHOMME, Ibid., 1968, 60.

112. J.C. HALLÉ, R. GABORIAUD, R.SCHAAL, Ibid., 1970, 2047.

113. J.C. HALLÉ, F.TERRIER, R.SCHAAL, Ibid., 1973, 1225.

114. J.C. HALLÉ, Ibid., 1973, 1553.

115. J.P. MOREL, Ibid., 1967, 1405.

116. N.M.BALLASH, E.B. ROBERTSON, M.D.SOKOLOWSKI, Trans. Faraday Soc., (GB), 1970, 66,2622.

117. J.A. GOWLAND, G.H. SCHMID, Canad. J. Chem., 1967, 47, 2953.

118. N. BJERRUM, E.LARSSON, Z.Phys. Chem., 1927,127,358.

119. J.T. DENISON, J.B.RAMSEY, J. amer. chem. Soc., 1955,77,2615.

120. W.R. GILKERSON, J. chem.Soc., 1956,1199.

121. C.L. DE LIGNY, P.F.M. LUYKX, M.REHBACH, A.A.WIENEKE, Rec. Trav. chim., 1960, 79, 699.

122. C.L. DE LIGNY, A.A.WIENEKE, Ibid., 1960, 79,268.

123. B.G. COX, P.T. McTIGUE, Austral. J. chem.Soc., 1967, 89, 4867.

124. A.J. PARKER, Adv. phys. org. Chem., 1967,5, 173.

125. G. CHARLOT, "Les méthodes de la chimie analytique - Analyse quantitative minérale", Masson et Cie, Paris, 1966, p. 466.

126. R.M. MEEKER, F.E.CRITCHFIELD, E.T. BISHOP, Anal. chem. 1962, 34, 1510.

127. F. AUFAUVRE, Thèse, Clermont-Ferrand, 1969.

128. A.WEISSBERGER, E.S. PROSKAUER, "Technics of Organic Chemistry", Wiley and sons, N.Y. 1955.

129. J.N. BUTLER, J. electroanal. Chem., 1967,14,89.

130. D.MARTIN, A.WEIS, H.J.NICLAS, Angew . chem., 1967,79, 340.

131. W.L. REYNOLDS, H.S. SILESKY, J.chem. Engng., 1960, 5,250.

132. I.M. KOLTHOFF,T.B.REDDY, Inorg. chem., 1962,1,189.

133. J. GALÉA, G.ANTONETTI, G.FERRONI, Ann. Chim ., 1973, 8, 309.

134. W.H. HARTFORD, J. am. chem.Soc., 1941, 63, 1473.

135. F. SCHREINMAKERS, Z. Phys. Chem., 1906,55,71.

136. G.B. FRANKFORTER, F.C. FRARY, J. phys. chem., 1913, 7, 402.

137. H.P. MEISSNER, C.A. STOKES, Ind . Eng. Chem., 1944, 36, 816.

138. K.P. MICHTCHENKO, V.V. SOKOLOV , Zh. Struckt. Khim., 1964,5, 819.

139. V.V. SAVANT, J.GOPALAKRISHNAN, C.C. PATEL, Z. anal. Chem., 1968,238,273.

140. H.HOGEVEN, F.MONTANARI, Gazz. chim. ital., 1964, 94, 176.

141. M. VILLETARD, DEA de Chimie minérale, Marseille, 1973.

142. R. PANOSSIAN, J.GALÉA, M.ASSO, Ann. Chim., 1972,7,223.

143. G. FERRONI, J.GALÉA, P.ASENSI, G.ANTONETTI, Electrochim. Acta, 1973, 18, 525.

144. T.M. RIDDICK, Anal. Chem., 1958,30, 793.

145. C.A. STREULI, Ibid., 1964, 36,53.

146. J. COURTOT-COUPEZ, M. LE DEMEZET, C.R. Acad. Sci., 1968, 266C, 1438.

147. W.J. GELSEMA, C.L. DE LIGNY, A.G.REMINJSE, H.A. BLILJLEVEN, Rec. Trav. Chim., 1966,85,647.

148. W.J. GELSEMA, C.L. DE LIGNY, H.A. BLILJLEVEN, Ibid., 1967,86,852.

149. R.G.BATES, M.PAABO, R.A. ROBINSON, J. phys. Chem., 1963, 67, 1833.

150. J.C. HALLÉ; R.GABORIAUD, R.SCHAAL, Bull. Soc. Chim., 1969, 1851.

151. E.C. STEINER, I.M.GILBERT , J. amer. chem.Soc., 1965, 87, 382.

152. A.K.DAS, K.K.KUNDU, J. chem. Soc., 1973, 730.

153. "HANDBOOK OF CHEMISTRY and PHYSICS", Chemical Rubber Publishing Company, 44° ed, 1962.

154. A.L. McCLELLAN, "Tables of Experimental Dipole Moments" Freeman and Co, San Francisco, 1963.

155. T. HANAI, N.KOIZUMI, R.GOTCH, Bull. Inst. chem. Res. Kyoto Univ., 1961, 195, 201.

156. W. SCHAAFS, Z. Phys. Chem., 1951, 196, 413.

157. A. WADA, Bull. chem.Soc., Japan, 1960, 33,822.

158. F.A. COTTON, R.FRANCIS, J. am. Chem. Soc., 1960,82, 2986.

176. K.K.KUNDU, A.K.RAKSHIT, M.N.DAS, Electrochim. Acta, 1972,17,1921.

177. A.J. PARKER, Chem. Rev., 1969,69.1.

178. M.BORN, Z. Physik, 1920, 1,45.

179. B.OWEN, J. am. chem.Soc., 1932, 54, 1758.

180. E. KING, "Acid Base Equilibria", Pergamon Press, London, 1965.

181. E. GRUNWALD, B.J. BERKOWITZ, J. am. chem. Soc., 1965, 73, 4939.

182. G. DOUHERET, Bull. Soc. chim., 1968, 513 et 3122.

183. R.G. BATES, "Hydrogen Bonded Solvents Systems", Covington and Johnes ed, London, 1968, p. 4986.

184. R.ROMANETTI, Thèse, Marseille,1973.

185. R. FLETCHER, UKAEA Research Group Report, AERE R. 1971, 6799.

186. D.W. MARQUARDT, Chem. Engin. Progress., 1959,55.

187. D.W. MARQUARDT, SIAM J., 1963, 11, 431.

188. J.A. NELDER, R. MEAD , Comput J. , 1965,7,308.

189. W.SPENDLEY, G.R. HEXT, F.R. HIMSWORT, Technometrics, 1962,4, 441.

190. L.G. SILLEN, Acta chem. Scand., 1964, 8, 1085.

191. W.E. WENTWORTH,J. chem. Ed., 1965, 42, 97.

192. L. LEBART, J.P. FENELON, "Statistiques et Informatique Appliquées", Dunod, Paris, 1971.

193. R.ROMANETTI, G.ANTONETTI, J.GALÉA, G.FERRONI, J. Chim. phys., 1973,70, 1709.

194. R.PHAN-TAN-LUU, J.M. SURZUR, J.METZGER, J.P.AUNE, C.DUPUY, Bull. Soc. chim., 1967, 3274.

/ TABLE DES MATIERES /

Page

RESUME 1

INTRODUCTION 4

NOTATIONS 8

1ère PARTIE :Etude en milieu aqueux
En fonction de la force ionique à 25°C.
En fonction de la température en milieu $Na^{+}(ClO_4^{-})$3M.

CHAPITRE I - Etude des équilibres de condensation et de dissociation de l'ion hydrogénochromate en milieu aqueux, à 25°C. Influence de la force ionique 11

I.1.-Introduction 11

I.2.-Produits utilisés 17

I.3.-Techniques et appareillage 18

I.3.1.-Généralités 18

I.3.2.-Principe de fonctionnement du décaleur d'origine 19

I.3.3.-Principe des mesures 24

I.3.4.-Etalonnage 25

I.3.5.-Solvant utilisé 31

Page

I.4.- Résultats 34

I.4.1.-Détermination du produit ionique 34

I.4.2.-Détermination du potentiel de référence 39

I.4.3.-Réseaux expérimentaux 41

I.5.- Interprétation des résultats 41

I.5.1.-Recherche des espèces en solution..... 44

I.5.2.-Détermination des constantes d'équilibre 45

I.6.- Conclusion 52

CHAPITRE II - Influence de la température sur la dissociation et la condensation de l'ion hydrogénochromate en milieu $Na^+(ClO_4^-)3M$ 57

II.1.- Introduction 57

II.2.-Modifications apportées à l'appareillage.. 58

II.3.-Principe des mesures 61

II.4.- Etalonnage 61

II.5.-Résultats 63

II.5.1.-Détermination du pk_i aux différentes températures 63

II.5.2.-Réseaux expérimentaux 67

Page

II.5.3.-Interprétation des résultats 70

II.5.4.-Influence du taux,de la concentration, de la température 74

II.5.5.-Détermination de $\Delta H°, \Delta G°, \Delta S°$..... 79

II.6.-Conclusion 83

2ème PARTIE :Etude en milieu mixte eau-acétone et eau-diméthylsulfoxyde. Effets de la composition du solvant. Influence de la force ionique.

Généralités 86

CHAPITRE I - Solubilités, à 25°C, du chromate et du dichromate de sodium dans les mélanges eau-acétone-$NaClO_4$ et eau-DMSO-$NaClO_4$... 92

I.1.- Introduction 92

I.2.-Produits utilisés 93

I.3.-Solvant mixte eau-acétone-$NaClO_4$..... 96

A - Techniques.

I.3.1.-Thermogravimétrie 96

I.3.2.-Spectrophotométrie 97

I.3.3.-Potentiométrie 98

Page

B - Etablissement des diagrammes.

I.3.4.-Diagramme dichromate de sodium-acétone-eau 99

I.3.5.-Diagramme chromate de sodium-acétone-eau..... 100

I.3.6.-Mode opératoire 100

I.3.7.-Solubilités limites du dichromate et du chromate de sodium 102

C - Résultats expérimentaux.

I.3.8.-Diagramme dichromate de sodium-acétone-eau 103

I.3.9.-Diagramme chromate de sodium-acétone-eau 108

I.3.10.-Solubilités du dichromate et du chromate de sodium 111

D - Conclusion 111

I.4.-Solvant mixte eau-DMSO-$NaClO_4$..... 114

A - Techniques.

I.4.1.-Thermogravimétrie 114

I.4.2.-Potentiométrie 115

Page

B - Etablissement des diagrammes.

I.4.3.-Mode opératoire 116

I.4.4.-Solubilités limites 119

C - Résultats expérimentaux.

I.4.5.-Diagramme dichromate de sodium-DMSO-eau.. 120

I.4.6.-Diagramme chromate de sodium-DMSO-eau.... 120

I.4.7.-Solubilités du dichromate et du chromate de sodium 124

CHAPITRE II - Etude potentiométrique des équilibres de dissociation et de condensation de l'ion hydrogénochromate dans les milieux eau-acétone-perchlorate de sodium à 25°C.

II.1.-Introduction 129

II.2.-Technique et appareillage 130

II.2.1.-Titrage à volume constant (concentration variable) 131

II.2.2.-Titrage à volume et concentration constants 134

II.2.3.-Appareillage 139

Page

II.3.-Résultats 145

II.3.1.-Détermination du potentiel de référence.. 145

II.3.2.-Produits ioniques des différents solvants. 149

II.3.3.-Réseaux expérimentaux 153

II.4.-Analyse des résultats 158

II.4.1.-Calcul des constantes d'équilibre 158

II.4.2.-Influence du rapport molaire acétone-eau.. 161

II.4.3.-Influence de la force ionique sur la composition de la solution 167

II.4.4.-Influence du taux de neutralisation 167

II.5.-Conclusion 169

CHAPITRE III - Etude potentiométrique des équilibres de dissociation de l'ion hydrogénochromate dans les milieux eau-DMSO-perchlorate de sodium,à 25°C .

III.1.-Introduction 171

III.2.-Résultats 172

Page

III.2.1.-Potentiels de référence 172

III.2.2.-Produits ioniques 176

III.2.3.-Réseaux expérimentaux 180

III.3.-Interprétation des résultats..... 185

III.3.1.-Calcul des constantes d'équilibre 185

III.3.2.-Influence du rapport molaire DMSO-eau et de la force ionique 191

III.3.3.-Influence du taux et de la concentration analytique 194

DISCUSSION -CONCLUSION 195

ANNEXE - Détermination des constantes d'équilibre par un calcul de régression non linéaire..... 207

1 - Choix du modèle 209

2 - Linéarisation 210

3 - Régression 210

4 - Itération 211

5 - Pondération 211

BIBLIOGRAPHIE 217